KRITISCHE STUDIEN

ÜBER DIE

VORGÄNGE DER AUTOXYDATION

KRITISCHE STUDIEN

ÜBER DIE

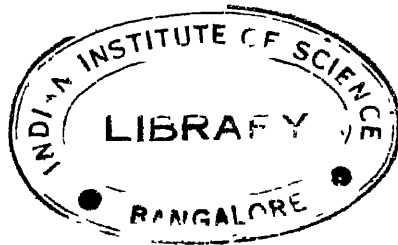
VORGÄNGE DER AUTOXYDATION

VON

C. ENGLER UND J. WEISSBERG

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1904

DEM ANDENKEN

VON

CHRISTIAN FRIEDRICH SCHÖNBEIN

IN DANKBARER VEREHRUNG

GEWIDMET

VON DEN VERFASSERN

VORWORT.

Vorliegende Arbeit ist ein Versuch, die Autoxydationsvorgänge unter dem einheitlichen Gesichtspunkte der Anlagerung molekularen Sauerstoffs einer kritischen Behandlung zu unterziehen und auf Grund des individuellen Additionsvermögens der autoxydabeln Korper eine natürliche Systematik derselben zu schaffen.

Ausdrücklich glauben wir betonen zu sollen, daß unsere Betrachtungen, Darlegungen und Schlußfolgerungen, wenn sie auch das Ziel im Auge haben, die aufgeworfenen Fragen nach Tunlichkeit wissenschaftlich aufzuklären, doch in erster Reihe den Zweck verfolgen, aus dem derzeit bestehenden Wirrwarr bekannter Tatsachen und einander widersprechender Meinungen einen möglichst ubersichtlichen, nach einheitlichen Grundsätzen unseres heutigen chemischen Wissens geordneten Überblick herauszuarbeiten, der es dem einzelnen Forscher auf diesem Gebiete erleichtert, die Resultate seiner Untersuchungen in die richtigen Beziehungen zu schon Bekanntem und Erkanntem zu setzen, vielleicht auch vorhandene Irrtümer richtigzustellen.

Wenngleich wir bestrebt waren, ein möglichst vollständiges Bild dieser interessanten Prozesse zu geben, so ist uns wahrscheinlich doch noch manche wichtige hierher gehörende Tatsache entgangen Wir rechnen, um die Vervollständigung dieser Arbeit in der Folge zu ermöglichen, auf die Unterstützung der Fachgenossen und richten an diese die freundliche Bitte, uns auf noch Fehlendes aufmerksam zu machen.

Karlsruhe, im Juli 1904.

Die Verfasser.

INHALTSVERZEICHNIS.

Seite

Einleitung.

Nicht ohne Grund hat man in neuester Zeit wiederholt an die treffenden Worte Schönbeins[1]) erinnert, mit denen dieser eminente Forscher vor jetzt schon mehr als fünfzig Jahren den komplizierten Verlauf scheinbar einfacher chemischer Vorgänge und ganz besonders der Oxydationsvorgange in geradezu prophetischer Weise gekennzeichnet hat. In einer Arbeit „Über das Vorkommen des tätigen Sauerstoffs in organischen Materien" sagt er wörtlich: „Wiederholt habe ich die Ansicht ausgesprochen, daß, wo nicht alle, doch sehr viele chemische Verbindungen, namentlich aber diejenigen, welche der Sauerstoff mit den übrigen Elementen eingeht, nicht urplötzlich zustande kommen, sondern dieselben, wie einen Anfang und ein Ende, so auch eine Mitte haben, so daß die vollendete Bildung einer zusammengesetzten Materie gleichsam nur die Schlußszene eines aus mehreren Akten bestehenden chemischen Dramas sei. Beim Zusammentreffen des gewöhnlichen besonnten Sauerstoffs mit dem Valeraldehyd findet erst die Aktivierung dieses Elementes statt, dann die lockere Vergesellschaftung des veränderten Sauerstoffs mit dem Aldehyd und schließlich die Umsetzung dieser beiden Materien in Baldriansäure, während die gewöhnliche Vorstellung den Sauerstoff und das Aldehyd sozusagen Knall und Fall miteinander zu der genannten Säure sich verbinden läßt, ohne irgend welche Zwischenvorgänge anzunehmen. Daß man bisher die letzteren nicht be-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (I) 55, 1. Siehe besonders ibid. (I) 105, 228 An diese Erklärungen Schonbeins erinnern· Nef, Lieb. Ann. 298, 215. Schilow, Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 1688.

achtet hat, rührt hauptsächlich von der in vielen Fällen so rasch stattfindenden Aufeinanderfolge der verschiedenen Vorgänge her, welche bei chemischen Verbindungen Platz greifen, so daß nichts zwischen Anfang und Ende derselben zu liegen scheint. Niemand wird aber in Abrede stellen wollen, daß die Kenntnis der angedeuteten Vorgänge zum Ganzen der Wissenschaft ebensogut gehöre als diejenige der Endergebnisse, welche letzteren freilich ungleich leichter als die ersteren sich ermitteln lassen[1]."

Die Richtigkeit dieser Ausführungen Schönbeins hat sich bei unseren Untersuchungen und bei denjenigen zahlreicher anderer Chemiker über die Oxydationsvorgänge in ungeahnter Weise bestätigt. Soweit diese Untersuchungen reichen, zeigen sich solche Übergänge bei allen Oxydationen, den langsamen wie den schnellen Verbrennungsprozessen, und erst ein tieferes Eindringen in diese Vorgänge ermöglicht es, den komplizierten Verlauf derselben auf ihre einfachen ursächlichen Wirkungen zurückzuführen.

Hat man sich z. B. früher damit begnügt, die Bildung von Wasser als eine Vereinigung von 2 At. Wasserstoff mit 1 At. Sauerstoff anzusehen, so weiß man jetzt schon längst, daß dieser Bildungsprozeß mit der gleichzeitigen Zerreißung von Wasserstoff- und Sauerstoffmolekülen in Verbindung steht, und gewichtige Gründe sprechen dafür, daß der Gesamtvorgang ein noch komplizierterer ist, daß zuerst, wie weiter unten ausgeführt wird, Wasserstoff mit molekularem Sauerstoff zu Wasserstoffperoxyd zusammentritt und daß dann dieses letztere erst in weiterer Wirkung auf Wasserstoffmoleküle Wasser bildet. Ob damit aber der Mechanismus der Reaktion — die inneren Vorgänge des Schönbeinschen Dramas — endgültig aufgeklärt ist, kann erst die Zukunft entscheiden. Aufgabe der Chemie ist es, über den inneren Werdegang einer scheinbar auch einfachen Reaktion sukzessive mehr und mehr Licht zu verbreiten.

Kann man bei einer ganzen Reihe langsamer Oxydationsprozesse eine typische Aufeinanderfolge von inneren Vorgängen feststellen, so darf angenommen werden, daß auch bei rasch ver-

[1]) In diesem Ausspruch liegt ein bedeutsamer Vorläufer des Ostwaldschen Satzes von dem stufenweisen Verlauf der Reaktionen.

laufenden Prozessen gleicher Art im allgemeinen dieselbe Wirkungsweise stattfindet[1]), nur daß die Aufeinanderfolge der Einzelphasen der Gesamtreaktion eine raschere, unserer direkten Wahrnehmung daher oftmals entgehende ist. Nur dann, wenn durch die Wirkung der Wärme oder anderer energetischer Einflüsse der statische Zustand der reagierenden Stoffe verändert wird, muß auch der Reaktionsverlauf eine Änderung erleiden.

Die vorliegende Arbeit stellt es sich zur Aufgabe, von diesem Gesichtspunkte aus diejenigen Vorgänge zu verfolgen, die neben Anfang und Ende eines Prozesses als Zwischenreaktionen verlaufen, und zwar sind es vor allem jene bei der Einwirkung des molekularen Sauerstoffs von selbst verlaufenden Oxydationserscheinungen, welche den Gegenstand unserer Untersuchungen bilden, und die man bekanntlich als „Autoxydation" bezeichnet.

[1]) Siehe darüber auch H. E. Armstrong, „Mechanismus der Verbrennung", Journ. chem. Soc. 83, 1088. Chem. Centralbl. 1903, II, S. 758.

Geschichtliches.

Eine wissenschaftliche Erkenntnis des Wesens der Oxydationsvorgänge war erst möglich, als Lavoisier nach der Entdeckung des Sauerstoffs durch Scheele und Priestley feststellen konnte, daß bei allen Verbrennungsprozessen der Sauerstoff in Wirksamkeit tritt und daß er sich dabei mit dem verbrennenden Körper oder nur einem Teile desselben vereinigt. Fast ein Jahrhundert lang hat man sich mit dieser einfachen Erklärung der Oxydationsvorgänge begnugt. Es waren wesentlich andere Fragen, welche nach der Übertragung der Lehre von der Verbrennung auf sämtliche chemischen Prozesse die Chemiker unmittelbar nach Lavoisier beschäftigten.

Den ersten Impuls für ein tieferes Eindringen in die Vorgänge bei der Oxydation und Verbrennung hat Schönbein gegeben durch seine im Jahre 1840 gemachte Entdeckung des Ozons und durch die zahlreichen damit in Verbindung festgestellten Tatsachen, allerdings ohne daß sich daraus schon damals eine allen Anforderungen entsprechende Theorie hättte entwickeln können.

Nach den Wahrnehmungen dieses feinen Beobachters wird häufig durch die Oxydation eines Körpers (A) ein anderer anwesender Körper (B), der für sich allein unter gewöhnlichen Verhältnissen durch freien Sauerstoff scheinbar gar nicht oder nur sehr langsam oxydiert werden kann, in die Oxydation gewissermaßen mit hineingezogen. Diesen ganzen, von selbst verlaufenden kombinierten Vorgang hat man als Selbstoxydation oder Autoxydation bezeichnet, wobei aber schon von vornherein zwischen der eigentlich primären Autoxydation des ersten Körpers (A) und

der nur als Folge dieses ersten Prozesses vor sich gehenden sekundären Oxydation des zweiten Körpers (*B*) unterschieden wurde.

Schönbein erklärte diese sekundäre Wirkung, in welcher der freie Sauerstoff in aktiverem Zustande aufzutreten schien, durch die Bildung von Ozon. Da aber spätere Untersuchungen sehr oft einen augenscheinlichen Unterschied in der Wirkung dieses aktivierten Sauerstoffs ergaben, hat schon Schönbein noch eine zweite Art des aktivierten Sauerstoffs angenommen, das Antozon.

Über die geschichtliche Entwickelung der Frage des Ozons und Antozons sowie der daraus hervorgegangenen Ansichten über die Aktivierung des Sauerstoffs bis zum Jahre 1879 enthält die Schrift „Historisch-kritische Studien über das Ozon“ [1]) des Einen von uns ausführliche Mitteilungen, die wir hier wörtlich folgen lassen:

„Schon in den Jahren 1845 und 1846 machte Schönbein [2]) einige Oxydationsversuche mit dem Ozon, aus welchen er den Schluß zog, daß dieses Gas den Sauerstoff in einem Zustand ganz besonders starker chemischer Erregtheit enthalten müsse, und empfahl dasselbe aus diesem Grunde für alle Oxydationsprozesse, welche bei niederer Temperatur eine energische Sauerstoffwirkung verlangen. Seiner damaligen Ansicht über die Zusammensetzung des Ozons als eines höheren Wasserstoffsuperoxydes entsprechend stellte er dasselbe in seiner oxydierenden Wirkung in Parallele mit anderen Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, Chromsäure, Übermangansäure, Chlorsäure, Bleisuperoxyd u. a., vor welchen es noch den Vorzug hat, daß bei Oxydationswirkungen der nach Abgabe des Sauerstoffs bleibende Rest, nach seiner damaligen Ansicht also das Wasser, nicht störend auf die gebildeten Stoffe einwirke. Schon das folgende Jahr [3]) ging er einen wesentlichen Schritt weiter, er konstatierte, daß es eine ganze Klasse von

[1]) C. Engler, Separatausgabe aus „Leopoldina“ 1879, H. 15, Leipzig, Engelmann.

[2]) Pogg. Ann. 67, 89. Bericht uber d. Verh. d. naturf. Ges. in Basel 7, 13 u. 17; 9, 18.

[3]) Ber. über d. Verh. d. naturf. Ges. in Basel 8, 6. Pogg. Ann. 71, 517.

Sauerstoffverbindungen gibt, die ihren Sauerstoff teilweise in aktivem Zustande enthalten, nennt diesen Sauerstoff „oxylisiert“ und bezeichnet ihn zum Unterschied von gewöhnlichem mit $\mathring{O}$. So besteht nach ihm die Salpetersaure aus Untersalpetersäure, Wasser $+ \mathring{O}$, das Wasserstoffsuperoxyd aus Wasser $+ \mathring{O}$, das Bleisuperoxyd aus Bleioxyd $+ \mathring{O}$, das Silbersuperoxyd aus Silberoxyd $+ \mathring{O}$ usw., sämtlich Verbindungen, die einen Teil ihres Sauerstoffs in „oxylisiertem“ Zustand enthalten. Wie der gewöhnliche Sauerstoff unter gewissen Umständen — bei der Ozonisation, der Bindung an gewisse sauerstoffhaltige Stoffe ($PbO + O = PbO\mathring{O}$) usw. — in oxylisierten übergeht, wandelt sich auch der oxylisierte Sauerstoff durch Berührung mit bestimmten Substanzen [1]) mit oder ohne dabei stattfindende Oxydationswirkung — Wasserstoffsuperoxyd, $H^2O\mathring{O}$, gibt durch Berührung mit Kohle $H^2O + O$, Ozon gibt mit Überschuß von Metallen die gewöhnlichen Metalloxyde ohne $\mathring{O}$ usw. — in gewöhnlichen Sauerstoff um. Eine gleiche Umwandlung findet statt durch Erhitzung [2]) — Wasserstoffsuperoxyd $H^2O,\mathring{O}$ zerfällt in $H^2O + O$, Bleisuperoxyd $PbO,\mathring{O}$ in $PbO + O$ usw. — und durch starke Lichtwirkung. Endlich aber kann auch oxylisierter Sauerstoff von einem Stoff auf den anderen — Wasserstoffsuperoxyd, $H^2O\mathring{O}$, gibt mit Bleioxyd (PbO) direkt $PbO\mathring{O} + H^2O$, ebenso Ozon usw. — übertragen werden, ohne seine Aktivität einzubüßen. Kurz, es gibt außer Ozon eine ganze Reihe von Stoffen, welche den Sauerstoff in oxylisiertem, aktivem Zustand enthalten.

In der Folge gelang es dann sogar, aktiven Sauerstoff aus solchen Verbindungen abzuscheiden. Zuerst wies Houzeau [3]) denselben in dem aus Baryumsuperoxyd mit Schwefelsäure erhaltenen Gas nach. Er ließ zwar die Identität seines aktiven Sauerstoffs mit dem Ozon noch dahingestellt, konstatierte aber schon im folgenden Jahre [4]) das völlig übereinstimmende Verhalten beider.

[1]) Siehe darüber auch: Verh. d. naturf. Ges. in Basel 1, 229.

[2]) Über die Art und Weise, wie Schönbein sich diese Umwandlung denkt, siehe Verh. d. naturf. Ges. in Basel 1, 46.

[3]) Compt. rend. 40, 947. Pogg. Ann. 95, 484.

[4]) Compt. rend. 43, 34. Pogg. Ann. 99, 165. Journ. f. prakt. Chem. 70, 340.

Bald darauf erhielt Schönbein[1]) aktiven Sauerstoff aus Silbersuperoxyd mit Schwefelsäure, Böttger[2]) aus übermangansaurem Kali mit Schwefelsäure, Schönbein[3]) sogar aus Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Bleisuperoxyd, chlorsaurem Kali usw., wenn auch nur in minimalen Mengen, durch bloßes Erhitzen[4]). Schon damals wurde Schönbein[5]) durch die Entdeckung, daß, ebenso wie der gebundene aktive Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds durch Berührung mit gewissen Stoffen, wie Silberoxyd, Braunstein, Bleisuperoxyd usw., so auch der aktive Sauerstoff des Ozons durch Berührung mit denselben Substanzen in gewöhnlichen Sauerstoff umgewandelt und als solcher ausgeschieden wird, zu der Annahme zweier gegensätzlichen aktiven Sauerstoffmodifikationen geführt.

Gelegentlich seiner vergleichenden Versuche über Oxydationswirkungen verschiedener Stoffe machte Schönbein[6]) auf die große Bedeutung aufmerksam, welche der im Ozon enthaltene aktive Sauerstoff bei den in der Natur vor sich gehenden Oxydationsprozessen wahrscheinlicherweise besitze. Da er eine Reihe von Bedingungen kennen gelernt hatte, unter welchen der nicht aktive Sauerstoff in aktiven umgewandelt wird, nimmt er nun auch in der Natur derartige, noch nicht bekannte Bedingungen an, durch welche der nicht aktive Sauerstoff unserer Atmosphäre vor seiner Aufnahme durch die auf der Erdoberfläche vorhandenen organischen Stoffe in aktiven umgewandelt wird. Auch die Zersetzungen bei der Verwesung sollen dadurch bedingt sein. Durch die Aufmunterung, welche Berzelius[7]) den Anschauungen Schönbeins zuteil werden ließ, durch Wahrnehmungen anderer Chemiker, welche diese neue Hypothese über Oxydationswirkungen bestätigten, wie z. B. diejenige Hares[8]), daß beim Reiben der Kieselsteine

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 66, 280. Verh. d. naturf. Ges. in Basel 1, 246.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 86, 377. Chem. Centralbl. 1862, S. 689.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 66, 286. Verh. d. naturf. Ges. in Basel 1, 252.
[4]) Kingzett (Chem. News 25, 242) fand neuerdings selbst den beim Glühen von Braunstein entstehenden Sauerstoff ozonhaltig.
[5]) Journ. f. prakt. Chem. 65, 96.
[6]) Pogg. Ann. 67, 96. Ber. über d. Verh. d. naturf. Ges. in Basel 7, 14.
[7]) Pogg. Ann. 71, 525.
[8]) Aus Sill. Amer. Journ. (2) 12, 434 in Jahresber. f. Chem. 1851, S. 299.

Ozongeruch wahrnehmbar wird, Scoutettens[1]), der Ozonbildung bei jeder Verdunstung unreinen Wassers nachwies, Brames[2]), der es als Bestandteil des Regenwassers erkannte, usw., fanden die Ansichten Schönbeins wesentliche Stützen. Vor allem aber müssen hierher auch die Wahrnehmungen gezählt werden, die der letztere Forscher selbst[3]) über die Bildung von Ozon bei vielen Verbrennungsprozessen machte und woraus zu schließen war, daß jede Verbrennung von einer Ozonbildung begleitet sei. Kein Oxydationsprozeß sollte schließlich vor sich gehen können, ohne daß sich vorher der in der Luft enthaltene gewöhnliche Sauerstoff in oxylisierten oder aktiven Sauerstoff, in Ozon, verwandelt hätte.

Gerade die eingehenden Untersuchungen über den in verschiedenen oxydierend wirkenden Stoffen enthaltenen aktiven Sauerstoff führten Schönbein zu weiteren Versuchen, aus welchen sich gewisse gegensätzliche Beziehungen in den Eigenschaften des aktiven Sauerstoffs einer Gruppe von Sauerstoffverbindungen gegenuber den Eigenschaften des aktiven Sauerstoffs einer anderen Gruppe von sauerstoffhaltigen Körpern ergaben. Schönbein stellt jetzt seine Hypothese über Ozon und Antozon, Ozonide und Antozonide auf, eine Hypothese, die übrigens an den weiter unten ausführlicher besprochenen Ansichten Brodies uber die Konstitution der elementaren Molekule einen sehr bedeutsamen Vorläufer hatte.

Zuerst hatte Thénard bemerkt, daß Wasserstoffsuperoxyd und Bleisuperoxyd sich unter Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffs in Wasser und Bleioxyd umsetzen, eine Beobachtung, die durch die Wahrnehmung Wöhlers, daß Wasserstoffsuperoxyd und Mangansuperoxyd in gleicher Weise gewöhnlichen Sauerstoff entwickeln, ihre Bestätigung fand. Wöhler konstatierte dabei noch die wichtige Tatsache, daß die beiden Superoxyde in molekularen Mengenverhältnissen aufeinander zur Wirkung kommen, woraus zu schließen war, daß der entwickelte gewöhnliche Sauerstoff zur

[1]) Compt. rend. 42, 941; 43, 93, 216, 863.
[2]) Instit. 1856, S. 282. Siehe Jahresber. f. Chem. 1856, S. 267.
[3]) Ber. über d. Verh. d. naturf. Ges. in Basel 7, 4, 9, 23; 10, 3.

einen Hälfte aus dem Wasserstoffsuperoxyd, zur andern Hälfte aus dem Mangansuperoxyd herstamme.

Schönbein[1]) fügte diesen beiden Wahrnehmungen von Thénard und von Wöhler eine ganze Reihe von Reaktionen hinzu, welche nach ihm auf die gleichen „chemischen Kontaktsphänomene“ zurückzuführen sind. So liefern nach ihm gewöhnlichen Sauerstoff: Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, Übermangansäure und Wasserstoffsuperoxyd, Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd, Silbersuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd, Eisenoxyd und Wasserstoffsuperoxyd u. a. m. Diese in der Tat merkwürdige Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffs aus je zwei aktiven Sauerstoff enthaltenden Superoxyden erklärt Schönbein nun durch die Annahme, daß der Sauerstoff fähig sei, in zwei aktiven, wie plus und minus zueinander sich verhaltenden Zuständen zu existieren: als positiv-aktiver und negativ-aktiver Sauerstoff. Beide Sauerstoffmodifikationen nimmt Schönbein in denjenigen Superoxyden an, die sich gegenseitig unter Entwickelung von gewöhnlichem Sauerstoff reduzieren, und die eintretende Reaktion erklärt er dadurch, daß beim Zusammentreffen von zwei Sauerstoffverbindungen mit positiv- und negativ-aktivem Sauerstoff eine Ausgleichung der beiden Polaritaten unter Entbindung von gewöhnlichem unaktiven Sauerstoff stattfindet. Den negativ-aktiven Sauerstoff nennt er Ozon, den positiv-aktiven Antozon, die entsprechenden Sauerstoffverbindungen Ozonide und Antozonide. So erklärt sich also z. B. die Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffs, wenn Mangansuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd aufeinander einwirken, dadurch, daß der positiv-aktive Sauerstoff des Antozonides Wasserstoffsuperoxyd in Wirkung und dadurch in Ausgleich tritt mit dem negativ-aktiven Sauerstoff des Ozonides Mangansuperoxyd, oder wenn wir nach Schonbein Antozon mit ⊕ und Ozon mit ⊕ bezeichnen: $H_2O \oplus + MnO \ominus = H_2O + MnO + 2O$, und die Aktivität des frei gewordenen Sauerstoffs geht durch Ausgleich verloren. Zu den Ozoniden rechnete Schönbein die Superoxyde des Silbers, Bleis, Mangans, Nickels, Kobalts usw., ferner Über-

[1]) Verh. d. naturf Ges. in Basel 1, 467; 2, 9, 20, 113. Lieb. Ann. 108, 157. Pogg. Ann. 105, 268. Journ. f. prakt. Chem. 77, 129.

mangansäure, Chromsäure, Vanadinsäure, unterchlorige Säure u. a.[1]), zu den Antozoniden das Wasserstoffsuperoxyd und die Superoxyde des Baryums, Strontiums, Calciums, der Alkalimetalle, sowie einige in langsamer Oxydation begriffene organische Stoffe, wie Terpentinöl, Äther, Copaivabalsamöl usw.[2])

Als wesentliche Unterschiede zwischen Ozoniden und Antozoniden gibt Schönbein die folgenden Merkmale an. Kein Superoxyd der Ozonidgruppe gibt mit gewöhnlichen Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure usw., Wasserstoffsuperoxyd, wie dies die Antozonide tun, dagegen geben die Ozonide mit Salzsäure immer freies Chlor, die Antozonide aber nicht. Alle Superoxyde der Ozonidgruppe bläuen ferner frisch bereitete alkoholische Guajaktinktur, während die Antozonide die durch Ozonide gebläute Tinktur wieder entfärben. Das freie Ozon endlich ist eine stark elektronegative Materie, und ebenso verhalten sich die Ozonide den Antozoniden gegenüber entschieden elektronegativ, während letztere wesentlich positive Polarisation zeigen. Deshalb wirken auch weder die Ozonide unter sich, noch die Antozonide unter sich aufeinander ein, vielmehr wird Sauerstoff immer nur ausgeschieden, wenn ein Körper der einen Gruppe auf einen solchen der anderen Gruppe zur Wirkung kommt.

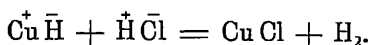
Es ist weiter oben erwähnt worden, daß die Ansichten Schönbeins über den Sauerstoff, über Ozon und Antozon bemerkenswerte Vorläufer besaßen in Anschauungen, welche Brodie[3]) schon im Jahre 1850, also sieben Jahre bevor Schönbein seine Ozon-Antozon-Theorie aufstellte, publiziert hatte. Brodie sagt dort: Wenn zwei Partikeln sich chemisch vereinigen, so befinden sie sich vorher immer in einer „chemischen Differenz“, die sich mit positiv und negativ bezeichnen läßt, und bei dem Eintritt chemischer Bindung zwischen Partikeln, aus welchen zwei oder mehr Substanzen bestehen, existiert eine solche chemische Differenz zwischen den Partikeln einer jeden Substanz,

[1]) Verh. d. naturf. Ges. in Basel 2, 113, 153, 155, 161. Journ. f. prakt. Chem. 77, 137, 263, 269, 271, 276. Pogg. Ann. 106, 307, 313.

[2]) Verh. d naturf. Ges. in Basel 2, 113, 139, 146, 166, 259.

[3]) Aus Phil. Transact. 1850, Part II, p. 759 in Jahresber. f. Chem. 1850, S. 248 u. 296.

so daß die Partikeln einer und derselben Substanz sich untereinander positiv und negativ verhalten. Neben einer Reihe anderer Reaktionen ist hier besonders diejenige zwischen Kupferwasserstoff und Salzsäure von Interesse, die Brodie folgendermaßen ausdrückt:

$$\overset{+}{Cu}\overset{-}{H} + \overset{+}{H}\overset{-}{Cl} = CuCl + H_2.$$

Hier bemerken wir eine Bildung gewöhnlichen Wasserstoffs genau nach Analogie der Bildung gewohnlichen Sauerstoffs aus Ozonid und Antozonid. Auch schon die Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffs aus zwei Verbindungen mit polar entgegengesetztem, also positivem und negativem Sauerstoff, aus Chromsaure und Wasserstoffsuperoxyd, wird von Brodie eingehend erörtert.

An diesem Orte sei auch der Hypothese von Clausius[1]) über elektrische Konstitution der elementaren Moleküle, insbesondere auch des Sauerstoffs, Erwähnung getan, durch welche die Ozon-Antozon-Theorie Schönbeins eine ganz wesentliche Stütze erhielt. Unter der damals (1858) angenommenen Voraussetzung, daß auch in einfachen Gasen immer mindestens zwei Atome zu einem Molekül vereinigt sind, hielt es Clausius im Hinblick auf die Schönbeinschen Untersuchungen für moglich, daß in dem aus zwei Atomen bestehenden Molekül des gewöhnlichen Sauerstoffs das eine in positiv-, das andere in negativelektrischer Polarisation sich befinde, daß ferner durch besondere Umstande ein kleiner Teil der Moleküle gewohnlichen Sauerstoffgases zerlegt werde in seine beiden Atome, die dann getrennt unter den ubrigen Atomen umherfliegen. Diese vereinzelten Sauerstoffatome sind nach Clausius Ozon. Bezuglich der Bildung des Ozons durch Berührung von atmosphärischer Luft mit Phosphor hält er es ferner für möglich, daß vorwiegend nur die negativen Atome der Sauerstoffmoleküle in Verbindung mit dem Phosphor treten, die positiven als Ozon ausgeschieden bleiben. Diese Ozonatome fliegen so lange in den übrigen Sauerstoffmolekülen herum, bis sie durch Berührung mit den letzteren oder den Gefäßwandungen ihren positiv-elektrischen Zustand verloren haben

[1]) Pogg. Ann. 103, 644.

und dadurch zur Verbindung mit dem Phosphor geeigneter geworden sind. Beim Elektrisieren des Sauerstoffs erklärt er die Bildung des Ozons durch die abstoßende Kraft der Elektrizität, bei der Elektrolyse des Wassers dadurch, daß im Moment der Spaltung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff ($H_2O = H_2 + O$) die Sauerstoffatome vereinzelt sind, von welchen die meisten zwar sich sofort zu gewöhnlichem Sauerstoff miteinander vereinigen, ein kleiner Teil jedoch vereinzelt bleibt.

Es ist leicht zu begreifen, wie diese Clausiussche Hypothese, die gleich zu Anfang der ersten Veröffentlichungen Schönbeins über verschiedene aktive Sauerstoffmodifikationen erschien, wesentlich zur Begründung und Befestigung der Ansichten des letzteren beitragen mußte.

In einer Reihe von Abhandlungen[1]) sucht nun Schönbein in der Folge den Nachweis zu liefern, daß nicht allein, wie er schon früher behauptete, bei jedem Oxydationsprozeß der inaktive Sauerstoff vorher immer in aktiven umgewandelt werde, daß vielmehr uberall da, wo gewohnlicher Sauerstoff in aktiven übergehe, beide Modifikationen des letzteren entstehen. Gelang es auch noch nicht, neben jeder Ozonbildung auch das Antozon selbst nachzuweisen, so bewies doch Schönbein, daß bei allen Prozessen, bei welchen Ozon in freiem Zustande gebildet wird, nebenbei ein Antozonid aus dem ursprünglich mit dem Ozon ausgeschiedenen Antozon entsteht. So gibt Phosphor in feuchter Luft Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, ebenso der Äther bei langsamer Verbrennung; und auch bei der Elektrolyse des Wassers wird neben Ozon Wasserstoffsuperoxyd gebildet. Wird unter gewissen Bedingungen, wie z. B. der langsamen Oxydation von Zink, Cadmium, Blei und Kupfer in feuchter Luft neben Wasserstoffsuperoxyd auch das Ozon nicht frei, so wurde eben angenommen, das Ozon verbinde sich unter diesen Umständen mit den Metallen. Immer also gleichzeitige Bildung von Ozon und Antozon oder Ozonid und Antozonid bei Umwandlung gewöhnlichen Sauerstoffs in aktiven.

[1]) Verh. d. naturf. Ges. in Basel 1859 u. 1860. Pogg. Ann. **108**, 471; **109**, 184. Journ. f. prakt. Chem. **71**, 285, **78**, 63; **79**, 65.

Noch erhielt der Umstand, daß das Antozon bisher nie in freiem Zustande nachgewiesen werden konnte, viele Chemiker gegen die neue Hypothese Schönbeins in Zweifel, denn es war in der Tat nicht einzusehen, weshalb es so leicht gelingen sollte, den negativ polarisierten Sauerstoff darzustellen, niemals dagegen den positiv-aktiven. Allerdings, es gab ein Antozonid, aus welchem sich mit Leichtigkeit Sauerstoff ausscheiden ließ, das Wasserstoffsuperoxyd; doch der Sauerstoff, den man daraus z. B. durch Berührung mit Platin erhielt, war nicht Antozon, sondern Ozon. Eine theoretische Betrachtung über Umwandlung von Antozon in Ozon half über die unbequeme Reaktion hinweg[1]), und als in der Folge freies Antozon, scheinbar wenigstens, bei mehreren chemischen Prozessen nachgewiesen wurde, als van der Broek[2]) gezeigt hatte, daß selbst das Ozon, ebenso wie alle Ozonide, aus Salzsäure Chlor ausscheidet, bekannten sich die meisten Chemiker zu den Schönbeinschen Ansichten. Schon früher hatte Houzeau[3]) gefunden, daß Baryumsuperoxyd, bekanntlich ein Antozonid, mit Schwefelsäure aktiven Sauerstoff entwickle. Er hatte zu Anfang, also lange bevor von Schönbein die Ozon- und Antozontheorie aufgestellt worden war, die Möglichkeit, daß dieser aktive Sauerstoff vom Ozon verschieden sei, zwar ausdrücklich offen gelassen, konstatierte aber gleich darauf deren Identität[4]). Schönbein, der früher den aus Baryumsuperoxyd erhaltenen aktiven Sauerstoff ebenfalls für identisch mit Ozon gehalten hatte, fand nun eine Reihe von Unterschieden zwischen jenem Gas und Ozon auf[5]), auf Grund deren er dasselbe für das Antozon erklärte. Dasselbe besitzt nach ihm zwar einen ozonähnlichen, zugleich aber auch ekelerregenden Geruch, bläut direkt Jodkaliumstärkepapier und bildet, im Gegensatz zum Ozon, mit Wasser direkt Wasserstoffperoxyd. Sonstige charakteristische Unterschiede außer einer etwas

[1]) Pogg. Ann. **109**, 130.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. **86**, 317. Chem. Centralbl. 1862, S. 702.

[3]) Compt. rend. **40**, 947. Pogg. Ann. **95**, 484. Journ. f. prakt. Chem. **65**, 499.

[4]) Compt. rend **43**, 34. Pogg. Ann. **99**, 165. Journ. f. prakt. Chem. **70**, 340.

[5]) Verh. d. naturf. Ges. in Basel **3**, 155, 299.

rascher eintretenden Blauung eines mit Ferricyankalium und Eisenoxydsalz getränkten Papiers durch Antozon konnten gegenüber dem Ozon nicht angeführt werden. Platin erfuhr beim Eintauchen in antozonhaltigen Sauerstoff ebenfalls eine negative Polarisation; nur dem Ozon gegenüber verhielt sich das Antozon positiv.

Eine weitere Quelle für Antozon wurde der Wölsendorfer Flußspat, in welchem Schröter[1]) das Ozon nachgewiesen hatte. Letzteres wurde aber von Schönbein[2]) für Antozon erklärt, und zwar sollte der Spat $^1/_{5000}$ seines Gewichtes davon enthalten.

Wie aber verhielt es sich nun mit der Entstehung des Ozons für sich allein beim Elektrisieren gewöhnlichen Sauerstoffgases? Immer sollte doch gleichzeitig mit dem Ozon aus dem inaktiven Sauerstoff auch Antozon oder doch ein Antozonid entstehen; niemals aber noch hatte man bisher einen der letzteren beiden Stoffe neben Ozon wahrzunehmen vermocht. Gerade im Hinblick hierauf stellte Meissner eine Reihe eingehender Versuche an, deren Ergebnisse er in zwei Schriften[3]) niedergelegt hat, und die ein reiches Material wertvoller Beobachtungen über den Gegenstand enthalten. Es würde weit über den Rahmen dieser Abhandlung hinausgehen, wollte ich nur die wichtigeren Resultate der Meissnerschen Untersuchungen erwähnen, ich muß mich damit begnügen, diejenigen Punkte hervorzuheben, die scheinbar am schlagendsten die Entstehung des Antozons neben Ozon beim Elektrisieren des Sauerstoffs erwiesen. Meissner geht bei seinen Untersuchungen von der Annahme aus, daß reiner Sauerstoff beim Durchleiten durch eine Röhre, in welcher gleichzeitig ein Übertritt von Elektrizität in Funken, besser in stillen Entladungen (v. Baboscher Apparat), stattfindet, teilweise in Ozon und Antozon zerfällt. Es kam also darauf an, das Ozon aus dem erhaltenen Gasgemisch zu entfernen und die Eigenschaften des

[1]) Pogg. Ann 111, 561.

[2]) Verh. d. naturf. Ges. in Basel 1, 498 (hier hält Schönbein den riechenden Bestandteil noch für unterchlorigsauren Kalk), ibid 3, 165, 168. Phil. Mag. (4) 21, 88. Journ. f. prakt. Chem. 83, 95.

[3]) „Untersuchungen über den Sauerstoff“, Hannover bei Hahn 1863 und „Neue Untersuchungen über den elektrischen Sauerstoff“, Göttingen bei Dieterich 1869. Gedrängter Auszug der ersteren siehe Jahresber. d. Chemie 1863, S. 126.

Antozons in dem restierenden Gase zum Vorschein zu bringen. Zu diesem Nachweise bediente er sich gewöhnlich der angeblichen Eigenschaft des Antozons, in Berührung mit Wasser Nebel, zunächst nur ein physikalisches Aggregat, zu bilden und sich dann mit demselben zu Wasserstoffsuperoxyd zu vereinigen. Leitete er nun das vermeintliche Gemisch von Ozon und Antozon durch eine konzentrierte Jodkaliumlosung, durch welche, wie längst bekannt, das Ozon zurückgehalten wird, so zeigten sich bei Berührung des hindurchgegangenen Gases mit Wasser sofort deutliche Nebel, das Antozon war also durch die Jodkaliumlösung hindurchgegangen. Zum Beweis, daß diese Nebel nur ein physikalisches Aggregat sind, leitete er dieselben durch Röhren, mit Chlorcalcium, Schwefelsäurebimssteinstücken oder mit anderen wasserentziehenden Substanzen gefüllt, wodurch sie das Wasser verloren, so daß reines Antozon zurückblieb, welches neuerdings mit Wasser Nebel zu bilden imstande war. Das elektrische Antozon zeigte sich als identisch mit dem aus Baryumsuperoxyd und Schwefelsäure erhaltenen. Nach Meissner wird nach jedem Oxydationsprozesse gewöhnlicher Sauerstoff in Ozon und Antozon gespalten, und während sich ersteres mit den sich oxydierenden Stoffen verbindet, bildet das Antozon mit vorhandenem Wasserdampf bloß Nebel, daher die starke Rauchbildung beim Verbrennen unserer gewöhnlichen Brennmaterialien, daher insbesondere auch die Wolkenbildung in unserer Atmosphäre usw.

Nicht allein wurde in jener Zeit die Existenz von Ozon und Antozon, von Ozoniden und Antozoniden durch die angeführten Versuche Schönbeins, Meissners u. a. zur vielseitigsten Anerkennung und Annahme gebracht, es traten sogar Ansichten auf, nach welchen außer Ozon und Antozon noch eine dritte allotrope Sauerstoffmodifikation existieren sollte. So behauptete Löwenthal[1]), gewöhnlicher Sauerstoff werde durch Berührung mit gewissen Substanzen, wie übermangansaures Kali, chromsaures Kali, unterchlorige Säure u. a., in aktiven Sauerstoff umgewandelt, der von Ozon und Antozon verschieden ist. Auch Meissner[2]) glaubte eine

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 76, 484 u. 79, 473.
[2]) „Untersuchungen über den Sauerstoff", Hannover bei Hahn 1863, S. 35.

Zeitlang eine dritte allotrope Sauerstoffmodifikation, das „Atmizon“, unter Händen zu haben, überzeugte sich aber durch eigene Versuche, daß dieselbe mit bekannten Körpern zusammenfiel.

Der Kampf gegen die Existenz des Antozons begann damit, daß Berthelot[1]) die Bildung von Ozon, bezw. nach den Ansichten Schönbeins u. A. von Antozon, bei Berührung von Terpentinöl mit gewohnlichem Sauerstoff leugnete, während Schönbein[2]) an seiner Ansicht festhielt, daß das Terpentinöl aktiven Sauerstoff, und zwar als Antozon enthalte. Auch Houzeau[3]) spricht sich gegen einen Gehalt des der Wirkung der Luft ausgesetzten Terpentinöls an freiem aktiven Sauerstoff aus, nimmt vielmehr, ähnlich wie schon vor ihm Berthelot, eine Sauerstoffverbindung darin an, die ihren Sauerstoff leicht an oxydierbare Stoffe abgibt, eine Ansicht, die nach neueren Untersuchungen von Kingzett[4]) u. A. sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Der erste übrigens, welcher die Hypothese Schönbeins uber die Ozonide und Antozonide direkt bekampfte, war Weltzien[5]) (1860), der, von der Gerhardtschen Typentheorie ausgehend, die Reaktionen zwischen Ozoniden und Antozoniden auf eine gewöhnliche doppelte Umsetzung zurückführte und so die Existenz von Sauerstoffverbindungen mit gegensätzlich erregtem Sauerstoff in Abrede stellte. Auf Grund der Tatsache, daß Wasserstoffsuperoxyd mit feinverteiltem Platin gewöhnlichen und nicht, wie nach der Schönbeinschen Hypothese zu erwarten wäre, positiv-aktiven Sauerstoff entwickelt, äußert auch Wurtz[6]) seine Bedenken gegen die Schönbeinschen Ansichten. Und ebenso widersprach ein Versuch von Riche[7]), bei welchem durch Ein-

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. (3) **58**, 426. Siehe auch Jahresber. f. Chem. 1859, S. 58.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. **77**, 257 u. **80**, 266. Pogg. Ann. **106**, 307. Verh. d. naturf. Ges. in Basel **2**, 463.

[3]) Compt. rend. **50**, 829. Journ. f. prakt. Chem. **81**, 117.

[4]) Chem. Soc. Journ. (2) **13**, 210. Monit. scient. (3) **5**, 1020.

[5]) Lieb. Ann. **115**, 121.

[6]) Ann. de Chim. et de Phys. (3) **55**, 223.

[7]) Bull. soc. chim., Sitzung vom 11. Mai 1860. Siehe auch Jahresber. der Chemie 1860, S. 66.

wirkung von Schwefelsäure auf Wasserstoffsuperoxyd gewöhnliches Ozon und nicht Antozon erhalten wurde, den Ansichten Schönbeins über den positiven aktiven Charakter des Sauerstoffs in jenem notorischen Antozonide. Im folgenden Jahre (1861) trat Brodie[1]) mit einer eingehenden Untersuchung über die Wirkung der sogenannten Ozonide auf Wasserstoffsuperoxyd hervor, durch welche er, anknüpfend an seine früheren Betrachtungen über die Konstitution der elementaren Moleküle, die Richtigkeit der Annahme verschiedenartigen Sauerstoffs in den beiden Gruppen von Superoxyden (Ozoniden und Antozoniden) widerlegte. Die Sauerstoffmoleküle bilden sich nach Brodie in Gemäßheit eines Molekulargesetzes, welches identisch ist mit demjenigen, nach welchem chemische Verbindungen überhaupt gebildet werden, und die Wechselwirkung zwischen zwei Oxyden ist, wie er meint, bloß veranlaßt durch Zusammenlagerung zweier in verschieden polarem Zustande befindlichen Sauerstoffatome. Erinnert diese Auffassung immerhin noch sehr an das Wesen der Schönbeinschen Ozon-Antozon-Theorie, so ist doch der innere Unterschied beider Anschauungsweisen nicht zu verkennen, denn während Brodie nur relativ polare Unterschiede des Sauerstoffs innerhalb der verschiedenen Superoxyde usw. annimmt, behält nach Schonbein der aktive Sauerstoff der Ozonide und Antozonide seinen polaren Charakter auch bei, wenn derselbe frei gemacht wird, oder wenn das Superoxyd in chemische Wirkung auf andere Stoffe tritt. So hatte der letztere Chemiker nachzuweisen versucht, daß, während die Ozonide aus Salzsäure immer Chlor frei machen, die Antozonide mit der gleichen Säure Wasserstoffperoxyd oder Antozon liefern. Brodie zeigte nun aber, daß Baryumsuperoxyd, also ein notorisches Antozonid, mit Salzsäure in kochendem Zustande gerade so gut Chlor bildet wie die ozonidischen Superoxyde, daß also ein Unterschied des Sauerstoffs in seiner allgemeinen chemischen Wirkungsweise zwischen Ozoniden und Antozoniden nicht vorhanden ist. Die Versuche wurden später von Weltzien[2]) bestätigt, der außerdem noch fand, daß

[1]) Aus Lond. Royal Soc. Proc. **11**, 442, im Jahresber. f. Chem. 1861, S. 104.
[2]) Lieb. Ann. **138**, 129. Compt. rend. **62**, 640, 757.

Baryumsuperoxyd mit Salzsäure unter Umständen sogar gewöhnliches Ozon liefert; auch hatte Balard schon früher gezeigt, daß die beiden Ozonide, unterchlorige Säure und Bleisuperoxyd, miteinander gewöhnlichen Sauerstoff entwickeln.

Auch von Babo[1]) tritt in einer eingehenden Untersuchung über das durch Elektrisieren von Sauerstoff erhaltene Ozon mit Argumenten gegen die Existenz zweier elektrisch-polaren Sauerstoffmodifikationen auf und macht insbesondere auf den Umstand aufmerksam, daß die Ozonbildung ganz die nämliche ist, gleichviel ob man den Sauerstoff mit positiver oder mit negativer Elektrizität ozonisiert. In Gemeinschaft mit Claus[2]) brachte er dann einen weiteren Beweis gegen die Bildung von Antozon durch Elektrisieren des Sauerstoffs bei. Da Antozon von der Chromsäure aufgenommen werden soll, indem sich die letztere zu Überchromsäure oxydiert, müßte beim Einschieben von Chromsäure in die Ozonisationsröhre eine Veränderung in der Ozonisation des Sauerstoffs bemerkbar werden, wenn in der Tat nach Schönbeins Ansicht immer Antozon neben Ozon entsteht. Der Versuch ergab jedoch nicht den geringsten Unterschied, ob mit oder ohne Chromsaure gearbeitet wurde.

Auch der Versuche von C. Hoffmann[3]) muß hier Erwähnung geschehen. Derselbe bestimmte die Mengen von Ozon und Antozon bzw. Wasserstoffsuperoxyd, die sich bei der Elektrolyse des Wassers bilden, und fand, daß sich um so mehr Wasserstoffsuperoxyd bildet, je stärker das Wasser angesäuert ist, während die Ozonmenge mit 5 Vol. Wasser auf 1 Vol. Schwefelsäure ihr Maximum erreicht. Auch diese Resultate sprachen nicht für eine Spaltung des gewöhnlichen Sauerstoffs in Ozon und Antozon.

Trotz dieser zahlreichen Versuche, die gegen die Richtigkeit seiner Hypothese sprachen, hielt Schönbein in einer Reihe von Abhandlungen[4]) an seinen Ansichten über die beiden aktiven Sauerstoffmodifikationen fest und suchte neue Beweise für die

[1]) Lieb. Ann., Suppl. **2**, 265.
[2]) Ibid. **140**, 348.
[3]) Pogg. Ann. **132**, 607.
[4]) Journ. f. prakt. Chem. **86**, 65, **89**, 14, **93**, 24; **98**, 65, 257, 280; **99**, 11, **102**, 145, 155, 164.

Existenz des Antozons beizubringen. Auch fanden seine Anschauungen durch die schon besprochenen Untersuchungen Meissners und anderer Forscher vielfach Unterstützung. Vor allem muß hier noch hervorgehoben werden, daß Clausius[1]), seine frühere Auffassung über die Natur von Ozon und Antozon modifizierend, die Bildung der beiden aktiven Sauerstoffmodifikationen jetzt durch die Annahme erklärte, daß dieselben aus einzelnen polarisierten Sauerstoffatomen bestehen, die sich im Augenblicke ihres Freiwerdens mit daneben befindlichen Molekülen gewöhnlichen Sauerstoffs zu losen Verbindungen vereinigen, wonach er also an der Existenz von Ozon und Antozon festhielt.

Wir wissen jetzt, daß Clausius in der Hauptsache völlig recht hatte, denn wir erklären uns in der Tat die Bildung des Ozons durch Zerfallen einzelner Moleküle gewöhnlichen Sauerstoffs in je zwei Atome und Anlagerung je eines dieser Atome an ein unzerlegtes Sauerstoffmolekül, so daß Moleküle zu je drei Sauerstoffatomen resultieren; nur eine elektrische Polarisation nehmen wir dabei nicht an, und damit fällt auch der Unterschied zwischen Ozon und Antozon."

Die später beigebrachten Beweise für die Existenz von Antozon und der zwei sich in gewisser Beziehung gegenüberstehenden Körpergruppen, der Ozonide und Antozonide, wurde in der Folge bekämpft in einer Arbeit, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Otto Nasse ausgeführt hat[2]). Meissner lieferte den Nachweis für das Auftreten von Antozon neben Ozon beim Elektrisieren des Sauerstoffs durch Hindurchleiten des Gasgemisches durch Jodkaliumlösung, in welcher das Ozon zerstört wird, während nach ihm das Antozon unzersetzt hindurchgeht und sich nachher durch Nebelbildung usw. nachweisen läßt. Leitet man nun aber den elektrisierten Sauerstoff durch ein Rohr mit Zinknatrium, so wird, wie wir konstatiert haben, Ozon und das vermeintliche Antozon darin zurückgehalten, was man an dem Verhalten gegen Jodkalium und dem Verlust der nebelbildenden

[1]) Pogg. Ann. **121**, 250, 330.

[2]) Engler und Nasse, Lieb. Ann. **154**, 215. Chem. Centralbl. 1870, S 646.

Eigenschaft leicht erkennen kann. Schaltet man nach dem Ozonisationsrohre direkt einen Apparat mit Jodkaliumlösung ein, dann ein Rohr mit Zinknatrium, so müßte nach obigem in ersterem das Ozon, in letzterem das Antozon zurückgehalten werden. Die Nebel erschienen aber dennoch, wenn man das Gas nachträglich mit Wasser in Berührung brachte. Ein weiterer Versuch zeigte, das das angebliche Antozon in einem Chlorcalciumrohr vollständig zurückbleibt, leitet man aber das Gasgemisch, das man bei Elektrisieren des Sauerstoffs erhält, zuerst durch ein Chlorcalciumrohr, in welchem das Antozon, nicht aber das Ozon zurückgehalten wird, dann durch wässerige Jodkaliumlösung, so treten nachher die Antozonnebel dennoch wieder auf. Dieser und der vorhergehende Versuch führten zu dem Gedanken, daß das sogenannte Antozon nur dann entsteht, wenn Ozon in Gegenwart von Wasser zerstört wird, so daß die Annahme nahe lag, das Antozon sei, wie schon Weltzien und von Babo vermutungsweise ausgesprochen hatten, weiter nichts als Wasserstoffperoxyd. Eine vorsichtige Verdichtung der Nebel ergab in der Tat eine genugende Menge eines Kondensationsproduktes, welches mit Jodkalium Jodausscheidung zeigte. Hieraus wurde damals auf Wasserstoffperoxyd geschlossen. Spätere Versuche des Einen von uns mit Wild[1]) ergaben indessen, daß jene Reaktion von Jodsäure herrührte, die sich beim Durchleiten von Ozon durch Jodkaliumlösung mit dem ausgeschiedenen Jod gebildet hatte, wie denn überhaupt für viele Falle der Zerstorung des Ozons beim Durchgang desselben durch Losungen von oxydabeln Stoffen die Bildung bestimmter Oxydationsprodukte in den Nebeln nachgewiesen werden konnte, durch welche sich das reaktive Verhalten, die oxydierende Wirkung, der Nebel erklärt. — Ob außerdem in den Nebeln nach Annahme von R. von Helmholtz und F. Richarz[2]) noch Sauerstoff in ionisiertem Zustand enthalten ist, muß einstweilen noch dahingestellt bleiben, die früher mit Wild ausgeführten Versuche sprechen viel mehr gegen als für eine solche Annahme. Jedenfalls ist aber eine jeweils gleichzeitige

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1929.
[2]) Wied Ann. d. Phys. u. Chem. 1890. **40**, 198.

Bildung von Antozon und Ozon in Form zweier gleich konstituierten und nur gegensätzlich geladenen Sauerstoffmodifikationen im Sinne Schönbeins zur Zeit nicht haltbar.[1]).

Nachdem es jetzt als feststehend erschien, daß zwei in gegensätzlich erregtem Zustande befindliche aktive Sauerstoffmodifikationen in Form von Ozon und Antozon nicht existierten, mußte auch der Unterschied zwischen Ozoniden und Antozoniden fallen gelassen werden. Es kam noch dazu, daß gezeigt werden konnte[2]), daß der erste Repräsentant der Antozonidgruppe, das Wasserstoffperoxyd, gerade so wie die Ozonide, mit Salzsäure Chlor entwickelt, wenn es nur hinreichend konzentriert ist, wodurch die Gleichartigkeit im chemischen Verhalten der sogenannten Ozonide und Antozonide erwiesen war.

Es darf hier indessen nicht übergangen werden, daß auch spaterhin wiederholt namhafte Forscher fur die Existenz gegensätzlicher Sauerstoffmodifikationen und die daraus abgeleiteten Ozonide und Antozonide eingetreten sind[3]). So erklärt Richarz[4]) das gegensätzliche chemische Verhalten der letzteren teilweise durch die Annahme, daß die Antozonide den Sauerstoff in lockerer Bindung, in Form zweier aneinander geketteter Sauerstoffatome (—O—O—), z. B. als X—O—O—X im Wasserstoffperoxyd, als $Y\!<\!\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$ in den Peroxyden zweiwertiger Metalle, enthalten, die Ozonide dagegen in der festeren Doppelbindung nach dem Schema M=O usw., vor allem aber durch die Grundanschauung, daß die Atome in den Molekulen durch entgegengesetzte elektrische Ladungen gebunden sind, und daß die festesten chemischen Verbindungen diejenigen sind, „in welchen die mit elektrischen Elementarmengen identischen Valenzen der Atome mit einem Elementarquantum derjenigen Elektrizität beladen sind, zu welcher das Atom die größte An-

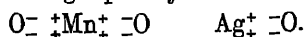
[1]) Siehe darüber auch Debus, Chem. News **23**, 272.

[2]) Engler und Nasse a. a. O.

[3]) Siehe unter anderen Böhe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, S. 439. Löw, Chem. Centralbl. 1870, S. 821. Zeitschr. f. Chem. 1870, S. 609. Fudakowsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, S. 106. Schaer, ibid. 1873, S. 406, 1876, S 1068.

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1678.

ziehung hat". In den Ozoniden, in denen alle Valenzen des Sauerstoffs an Metall gebunden sind, erscheinen dieselben negativ beladen. So z. B. im Manganperoxyd und Silberperoxyd:

$$O_{-}^{-}\ {}_{+}^{+}Mn_{+}^{+}\ {}_{-}^{-}O \qquad Ag_{+}^{+}\ {}_{-}^{-}O.$$

Bei den Antozoniden, in denen eine Sauerstoffvalenz positiv geladen anzunehmen ist, für Wasserstoffperoxyd und Baryumperoxyd folgendermaßen:

$$H+\ -O-\ +O-\ +H \qquad Ba_{+}^{+}\ {}^{-O+}_{-O-}$$

In dem Vorhandensein einer positiven Valenzmenge in dem einen der beiden Sauerstoffatome erblickt Richarz die Erklärung für den größeren Energievorrat der Antozonide gegenüber den Ozoniden. Nur die Antozonide enthielten deshalb den zur Bildung von Wasserstoffperoxyd nötigen Energievorrat. Ozon wird dann zu

$$O_{-}^{+}\ {}^{-O_{-}}_{+O^{+}}$$

worin bei Oxydationswirkungen das Atom O_{-}^{+} aktiv ist, während die beiden anderen zu neutralem Sauerstoff zusammentreten. Bei der gegenseitigen Zerstörung von Ozon und Wasserstoffperoxyd vereinigen sich die beiden aktiven Atome O_{-}^{+} ebenfalls zu neutralen Molekülen.

Eine Erklärung über die Sauerstoffaktivierung ohne die Annahme elektrisch gegensätzlichen Sauerstoffs hat schon im Jahre 1879 Hoppe-Seyler[1]) gegeben. Nach ihm wird der Sauerstoff dadurch aktiv, daß bei den Autoxydationsprozessen Sauerstoffmolekule durch den autoxydabeln Körper in Atome gespalten werden, von denen das eine gebunden, das andere in atomistischer Form im statu nascendi abgegeben wird und so energische Oxydationen verursacht. Dabei werden Wasser zu Wasserstoffperoxyd, Sauerstoff zu Ozon, Ammoniak zu Ammoniumnitrit, Indigo zu Isatin, Benzol zu Phenol, Toluol zu Benzoesäure oxydiert.

Baumann[2]) schließt sich dieser Auffassung an und sucht in Bekämpfung der weiter unten besprochenen Ansichten von Moritz

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 1878/79, 2, 1. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1551.

[2]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 5, 244.

Traube gegenüber denjenigen von Hoppe-Seyler[1]) neue experimentelle Belege für die Auffassung des letzteren beizubringen.

R. v. Helmholtz und Richarz[2]) vertreten die Ansicht, daß der aktive Sauerstoff, welcher aus dem gewöhnlichen Sauerstoff durch die Wirkung der Flammen oder bei der Zersetzung des Ozons gebildet wird, aus einzelnen Sauerstoffatomen (Ionen) besteht, oder auch aus Sauerstoffatomgruppen mit freien Sauerstoffvalenzen. Elster u. Geitel ziehen, ausgehend von der Anschauung Gieses[3]), die nach diesem auch Schuster[4]) vertreten hat, daß das elektrische Leitungsvermögen der Gase nur auf das Vorhandensein von freien Atomen (Ionen) zurückgeführt werden kann[5]), sowie aus der von ihnen selbst gemachten Beobachtung, daß die Luft in der Nähe sich oxydierenden Phosphors leitend wird, den Schluß[6]), daß dabei die Sauerstoffmoleküle in Einzelatome (Ionen) zerfallen. Die Aktivität derartig wirksamen Sauerstoffs kann nach ihnen nicht auf Ozon beruhen, weil dieses Gas nicht leitend ist.

Auf eine kritische Behandlung der in Vorgehendem aufgeführten Ansichten glauben wir hier nicht näher eingehen zu sollen, weil die dabei in Betracht kommenden Fragen gelegentlich der Besprechung der Ansichten von van 't Hoff und von Traube ohnedies erörtert werden.

In einer Reihe von Veröffentlichungen vertritt van 't Hoff mit seinen Mitarbeitern[7]) Ewan und W. P. Jorissen die Ansicht, daß bei der Autoxydation und der damit in Verbindung stehenden Aktivierung des Sauerstoffs dieser letztere in ionisiertem beziehungsweise atomistischem Zustand zur Wirkung komme.

[1]) Siehe die Kontroverse beider Ber. d. deutsch. chem. Ges. Band **11** bis **26**. Zeitschr. f. physiolog. Chem. **5**, 244; **10**, 35.

[2]) Wiedem. Ann. **32**, 1; **40**, 161.

[3]) Ibid. **17**, 1, 236, 519, **37**, 576; **38**, 403.

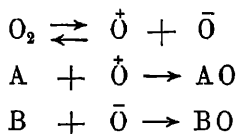
[4]) Lond. R. Soc. Proc. **37**, 317.

[5]) Siehe darüber auch Eugène Bloch, Compt. rend. **135**, 1324. Chem. Centralbl. 1903, **1**, 312. G. C. Schmidt, Ann. d Phys. (4) **10**, 704. Physikal. Zeitschr. **3**, 902.

[6]) Wiedem. Ann. **37**, 315; **39**, 321.

[7]) Verh. d. Naturforschervers. z. Frankfurt a. M. 1896, 2. Teil, 1. Hälfte, S. 107. Chem.-Ztg. 1896, S. 807. Zeitschr. f. physikal. Chem. **16**, 315, 411; **22**, 34, **23**, 667. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1707; **30**, 1951.

Die Sauerstoffmoleküle sind nach ihm schon bei gewohnlicher Temperatur, wenn auch in minimalem Grade, in + und — Ionen dissoziert. Von den beiderseitigen Ionen wird bei Autoxydationen immer die eine Gattung durch den sich oxydierenden Körper in Anspruch genommen, während die restierenden — entgegengesetzt geladenen — Ionen nun andere, unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht oxydierbare Stoffe, wie z. B. Indigo, zu oxydieren vermögen; etwa nach dem Schema:

$$O_2 \rightleftarrows \overset{+}{O} + \overset{-}{O}$$
$$A + \overset{+}{O} \rightarrow AO$$
$$B + \overset{-}{O} \rightarrow BO$$

Man ersieht hieraus, daß sich diese Auffassung in gewisser Beziehung an diejenigen von Schönbein, Meissner, Clausius, Hoppe-Seyler, Richarz u. a. anschließt. Die Resultate der Versuche von Ewan über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Oxydation, welche van't Hoff als Hauptstütze seiner Auffassung dienen, können aber nicht als endgültige angenommen werden, weil die Reaktionen in den meisten Fällen keine so einfachen sind, wie sie nach den einfachsten summarischen Gleichungen sich ausdrücken lassen. Bodländer[1]) bemerkt hierzu ganz zutreffend: „Wenn zwei voneinander abhängige Reaktionen mit meßbaren Geschwindigkeiten erfolgen, läßt sich aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Ausgangsprodukte kein sicherer Schluß ziehen, solange nicht die Geschwindigkeit jeder Teilreaktion ermittelt ist. Es kann scheinbar eine angenäherte Übereinstimmung mit einer einfachen Formel stattfinden, ohne daß der Prozeß selbst der einfachen Formel entspricht.“ Ferner macht er darauf aufmerksam, daß die bis jetzt unaufgeklärten Ursachen, die bei größeren Drucken die Oxydation verhindern und bei kleineren Drucken dieselbe verzögern, das Bild des Reaktionsverlaufes storen.

Bei der Oxydation fester Stoffe, wie z. B. des Phosphors, Schwefels usw., bedingt aber wohl auch die Bildung von Oxyda-

[1]) „Über langsame Verbrennung“, Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge III, 420 (1899).

tionsprodukten, welche die Oberfläche überziehen und dadurch die Berührung mit Sauerstoff hemmen, sowie die Verdunstung des Körpers[1]) beeinträchtigen, eine Störung des Reaktionsverlaufes. vant't Hoff selbst weist auf derartige Störungen hin, indem er sagt (Vorlesungen 1, S. 194): „So einfach dieses Merkmal sich, theoretisch betrachtet, zeigt, so zweideutig sind oft dessen Anweisungen, da in vielen Fällen während der Reaktion ändernde Einflüsse sich entwickeln, deren Wirkung das Reaktionsbild gänzlich verzerrt", und deshalb bezeichnet er selbst später (Vorlesungen 1, 196) es nur als wahrscheinlich, daß bei der langsamen Oxydation von Phosphor, Schwefel und Aldehyd der Sauerstoff sich mit dem Koeffizienten $1/_2$ beteiligt bzw. als atomistischer Sauerstoff wirkt. Nur falls es vielleicht gelingen sollte, elektrische Begleiterscheinungen zu konstatieren[2]), welche zu einem Schluß auf das Auftreten einzelner Sauerstoffionen bei Autoxydationsprozessen berechtigen, wird genügender Anlaß geboten sein, der Frage einer atomistischen Wirkung des Sauerstoffs wieder näher zu treten[3]).

Es ist auch nicht einzusehen, weshalb bei Autoxydationen mit gasförmigem Sauerstoff eine wesentlich andere Wirkungsweise des Sauerstoffs angenommen werden soll als bei denen in wässeriger Lösung, welche letzteren hinsichtlich der gebildeten Produkte den gleichen Verlauf zeigen. Für die wässerige Lösung steht aber fest, daß der Sauerstoff darin nicht in atomistisch gespaltenem oder jonisiertem Zustand vorhanden ist und er sonach auch nicht in dieser Form zur Wirkung kommen kann. Wäre aber nur der völlig in Form von Atomen ionisierte Sauerstoff die in Frage kommende

[1]) Auch die schon lange bekannte, von Centnerszwer (Zeitschr. f. physikal. Chemie 26, 1 (1898) neuerdings quantitativ untersuchte Wahrnehmung, daß flüchtige organische Substanzen die Autoxydation des Phosphors hemmen, ist wohl auf die gleiche Ursache zurückzuführen.

[2]) Jorissen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 1953.

[3]) Bodländer (a. a. O., S. 450) macht darauf aufmerksam, daß wegen der großen Mengen von Elektrizität, die nach Faraday an geladenen Atomen oder Atomgruppen haften, entgegesetzt geladene Sauerstoffatome nicht nahe nebeneinander existieren könnten ohne Wiedervereinigung, wenn nicht entsprechende Gegenkräfte wirksam sind. Bei der Annahme fakultativer Wirkung der Sauerstoffatome muß aber eine solche Verschiedenheit angenommen werden.

wirksame Form, so müßte gerade der freie Sauerstoff gegenüber dem gelösten der wirksamere sein, was keineswegs der Fall ist.

Bis zu einem gewissen Grad schließen wir uns der Ansicht van't Hoffs insofern an, als wir bei der chemischen Wirkung der gewöhnlich einwertig auftretenden Elemente (z. B. Wasserstoff, Chlor, Natrium usw.) eine vorhergehende völlige Dissoziation der in Reaktion tretenden Atome für wahrscheinlich halten. Bei mehrwertigen Elementen, wie Sauerstoff u. a., kompliziert sich dagegen der Fall, indem ein Zwischenzustand eintritt ($O_2 \rightleftarrows$ —O—O—, also halb dissoziert), bei dem die Atome noch zusammenhängen und wobei diese als aktiver Komplex mit aufgespaltenen Valenzen in Wirksamkeit treten.

Hierbei erinnern wir daran, daß beim Eintritt von Dissoziationen als primäre Dissoziationsprodukte nicht immer die extremen Spaltstücke (Ionen) entstehen. Wasser dissoziert primär zu H und OH (nicht in H + H + O); Schwefelwasserstoff zu H und SH und erst später SH zu S + H[1]); Schwefelsäure zuerst in H + HSO_4 und dann erst in H + H + SO_4. Von besonderem Interesse ist aber der Fall der Dissoziation des Wasserstoffperoxydes in H + (—O—O—H), weil wir hier ein Beispiel vor uns haben, in welchem gerade wie bei dem halb dissozierten Sauerstoff die zwei Sauerstoffatome zunächst noch aneinander haften.

In unserer Annahme bestärkt uns auch die Überzeugung, daß die von Ostwald aufgestellte Stufenregel, welche besagt, daß bei chemischen Vorgängen, die mit Verlust von Energie verbunden sind, immer zuerst diejenigen Stufen entstehen, welche den geringsten Energieverlust bedingen, in umgekehrtem Sinne auch für diejenigen Reaktionen Geltung besitzt, welche an die Aufnahme von Energie (Dissoziationsvorgänge) gebunden sind. Es kann daher als Dissoziationsregel gelten, daß bei jedem Dissoziationsvorgang stets zuerst diejenigen Stufen entstehen die mit der geringsten Energieaufnahme erhältlich sind So gibt Stickstofftetroxyd beim Erwärmen zuerst Stickstoffdioxyd

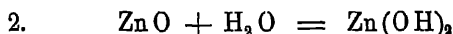
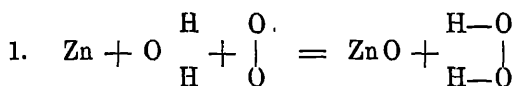
[1]) Wegscheider, Monatshefte f. Chem. 23, 599.

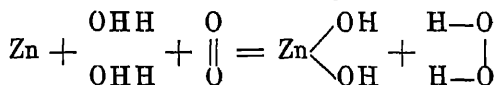
und dieses dann Sauerstoff und Stickoxyd, letzteres endlich Stickstoff und Sauerstoff. Alkohol gibt zuerst Aldehyd und Wasserstoff und erst später Sumpfgas und Kohlenoxyd. Von besonderem Interesse ist auch der Übergang der stabileren Fumarsäure unter Aufnahme von wenig Energie in die labilere Maleinsäure und der weitere Zerfall dieser letzteren in das Maleinsäureanhydrid und Wasser usw.

Im Gegensatz zu der von van't Hoff aufgestellten Auffassung steht die Ansicht, welche Moritz Traube[1]) schon vor Jahren über die Autoxydation ausgesprochen und begründet hat. Traube nimmt bei der Autoxydation die Aufnahme nur ganzer Moleküle, sonach keine Spaltung des Sauerstoffmoleküls in Atome an, oder doch auch nur in äußerst seltenen Fällen, z. B. bei sehr hoher Temperatur, eine Annahme, der wir uns, wie weiter unten ersichtlich, in dieser allgemeinen Fassung anschließen.

Ferner stellt aber Traube den Satz auf und betrachtet ihn als einen wesentlichen Teil seiner Autoxydationstheorie, daß kein Körper sich ohne Anwesenheit von Wasser oxydieren könne: „Kein Körper vermag bei gewöhnlicher Temperatur auf trockenen Sauerstoff zu wirken[2])“; er rubriziert sonach sämtliche Autoxydationsprozesse auf das gleiche Schema, welches er in seiner Reaktionsgleichung der Einwirkung von freiem Sauerstoff auf Zink und Wasser zunächst folgendermaßen zum Ausdruck bringt[3]):

$$1.\quad Zn + O\begin{matrix}H\\ \\H\end{matrix} + \begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix} = ZnO + \begin{matrix}H-O\\|\\H-O\end{matrix}$$

$$2.\quad ZnO + H_2O = Zn(OH)_2$$

worauf er dann bemerkt, daß man den Reaktionsverlauf auch — wohl zutreffender — durch die Gleichung veranschaulichen könne:

$$Zn + \begin{matrix}OHH\\ \\OHH\end{matrix} + \begin{matrix}O\\ \|\\O\end{matrix} = Zn\begin{matrix}/OH\\ \\ \backslash OH\end{matrix} + \begin{matrix}H-O\\|\\H-O\end{matrix}$$

Traube führt somit alle aktiven Wirkungen des Sauerstoffs bei der Autoxydation auf Wasserstoffperoxyd zurück. In einer seiner

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 1474 bis 1475.
[2]) Ibid. 18, 1881, siehe auch 18, 1894.
[3]) Ibid. 15, 667.

letzten Arbeiten gibt er jedoch die Unzulanglichkeit in der Verallgemeinerung seines Reaktionsschemas zu und macht darin auf einige besondere Fälle aufmerksam, bei denen der Sauerstoff auch ohne Mitwirkung des Wassers reagieren kann[1]). Auch dabei hält er an der Unspaltbarkeit des molekularen Sauerstoffs fest, ohne jedoch eine für alle Autoxydationsvorgänge anwendbare Erklärung zu geben. Insbesondere die Auffassung des Autoxydationsprozesses ganz allgemein als eines Additionsvorganges des molekularen Sauerstoffs unter Bildung von Peroxyden, den quantitativen Verlauf dieses Prozesses, sowie die hälftige Weitergabe des aufgenommenen Sauerstoffs an Acceptoren hat er noch nicht zum Ausdruck gebracht.

Nef[2]) vertritt in der Hauptsache dieselbe Anschauung wie Traube. Er nimmt bei allen Oxydationen mit freiem Sauerstoff die Mitwirkung von Wasser an, durch dessen Wasserstoff der Sauerstoff reduziert und in den Kreislauf der Reaktion gebracht wird.

Unter Aufrechterhaltung des Gedankens von Traube von der Unspaltbarkeit des molekularen Sauerstoffs bei der Autoxydation hat der Eine von uns gegenüber der von van't Hoff vertretenen Ansicht, daß bei Autoxydationen der Sauerstoff nur in ionisierter atomistischer Form zur Wirkung komme, auf Grund von Versuchen, die er in Gemeinschaft mit Wild ausfuhrte, im Jahre 1896 (November) mitgeteilt[3]), daß „bei der Einwirkung gewöhnlichen Sauerstoffs sich ergeben hat, daß immer ganze Moleküle Sauerstoff in Wirksamkeit treten und daß sich dabei stets Superoxyde, die dann ihren Sauerstoff halftig an andere Körper übertragen [z. B. $(C_2H_5)_3P + O_2 = (C_2H_5)_3P\langle{}^{O}_{O}$, welches dann 1 At. Sauerstoff abgibt], bilden", und daher den Satz aufgestellt, daß „gewöhnlicher Sauerstoff bei Oxydationen als ungesättigter Komplex ($\overset{|}{O}-\overset{|}{O}$) wirkt und sich zuerst als Ganzes unter Bildung von Superoxyden anlagert". Ausführlicher wurde diese Auffassung

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 1471.
[2]) Lieb. Ann. 298, 298.
[3]) Verhandl. d. Naturw. Ver. in Karlsruhe v. 20. Nov 1896. 13, 71.

alsdann in einer experimentellen Arbeit in Gemeinschaft mit Wild dargelegt[1]).

Im Jahre 1897 (Mai) hat Bach[2]) unabhängig von Engler und Wild durch qualitative Reaktionen nachgewiesen, daß bei einer ganzen Reihe von Oxydationsprozessen sich Superoxyde nachweisen lassen, und ist daher ebenfalls zu dem Schlusse gekommen, daß die Umwandlung des passiven in aktiven Sauerstoff durch Vermittelung von Peroxyden stattfindet.

Bodländer[3]) gibt in einer ausführlichen Schrift über langsame Verbrennung eine übersichtliche kritische Darstellung der bis zum Jahre 1899 über die Autoxydationserscheinungen ausgeführten Arbeiten. Er vertritt darin ebenfalls die Ansicht, „daß bei Abwesenheit von Wasser die Bildung von Superoxyden nur durch direkte Addition von Sauerstoffmolekülen erfolgen kann und daß auch bei Gegenwart von Wasser eine solche Addition in vielen Fällen wahrscheinlicher ist als die vorhergehende Spaltung von Wassermolekülen und die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd aus dem aus dem Wasser abgespaltenen Wasserstoff. Bei der langsamen Oxydation der Metalle aber, welche von Moritz Traube hauptsächlich untersucht worden ist, ist dessen Anschauung vorzuziehen“.

Die früheren Arbeiten von Engler und Wild bezogen sich gegenüber van't Hoff auf den Nachweis, daß der Sauerstoff sich bei Autoxydationen nicht in Atome spalte, sondern sich in Form ganzer Moleküle anlagere, gegenüber Traube darauf, daß bei jenen Vorgängen der molekulare Sauerstoff sich an die den Autoxydationsprozeß veranlassenden Körper direkt anlagere. Sonach vertraten sie den Satz, daß

1. jede Autoxydation aus einer Anlagerung von molekularem Sauerstoff an den die Autoxydation veranlassenden Körper bestehe, während Traube die Autoxydation stets als eine Anlagerung von molekularem Sauerstoff an den Wasserstoff des nach ihm stets

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30 (1897), 1669.

[2]) Compt. rend. 124, 951. Chem.-Ztg. 1897, S. 398, 436.

[3]) „Über langsame Verbrennung“, Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge von Ahrens, 1899. Wir werden auf einzelne Ausführungen dieser inhaltreichen Schrift wiederholt zurückkommen.

mitwirkenden Wassers erblickte. In Konsequenz dessen nehmen sie an, daß

2. das primäre Produkt der Autoxydation im Gegensatz zu Traube nicht immer Wasserstoffperoxyd sei, daß es vielmehr, je nach der Natur des Autoxydators, ein verschiedenes Produkt sein müsse. Das bei der Autoxydation häufig auftretende Wasserstoffperoxyd ist ein sekundäres Produkt.

Durch eine Reihe von Versuchen mit Terpentinöl und Triäthylphosphin wiesen Engler u. Weissberg[1]) nach, daß in der Tat bei vielen Autoxydationsvorgängen der Satz Traubes: „kein Körper vermag sich in trockenem Zustande direkt mit Sauerstoff zu verbinden", keine allgemeine Gültigkeit besitze und daß das bei den angeführten Autoxydationsversuchen auftretende Wasserstoffperoxyd nicht als primäres, sondern als sekundäres Produkt durch die Einwirkung von Wasser (Verseifung) auf jene primär entstandenen Superoxyde gebildet werde. So gibt beispielsweise das Terpentinöl mit molekularem Sauerstoff zuerst ein Terpentinölperoxyd und dieses dann mit Wasser Wasserstoffperoxyd usw.

In der darauf folgenden Arbeit von Engler u. Weissberg[2]) (Januar 1900), in welcher die Autoxydation so weit als moglich in ihrem ganzen Umfange in den Bereich der Betrachtung gezogen wurde, haben sie auf zwei in bezug auf die Anlagerung ganzer Molekule Sauerstoff prinzipiell zwar gleiche, aber hinsichtlich des speziellen Verlaufs etwas verschiedene Autoxydationsvorgänge aufmerksam gemacht und dabei die Erscheinungen, welche Traube einerseits und Engler und Wild anderseits bis dahin nur einseitig behandelt hatten, unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen versucht. Sie gehen von der in der ersten Mitteilung gemachten Annahme, wonach Wasserstoffperoxyd nur als sekundäres Produkt der Autoxydation auftreten könne, ab, teilen die Autoxydationserscheinungen mit Bezug auf die Bildung von Wasserstoffperoxyd in zwei Gruppen und nehmen (im Gegensatz zu Traube) „die Bildung von Wasserstoffperoxyd, falls solche überhaupt statthat, nur an entweder als direktes Oxydations-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges., 31, 3046, 3055.
[2]) Ibid. 33, 1097.

produkt vorher in dem Autoxydator gebunden gewesener Wasserstoffatome, oder aber als Folge der Einwirkung des aus dem Autoxydator durch Einwirkung des Sauerstoffs primär gebildeten Superoxyds auf Wasser".

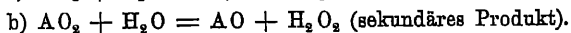
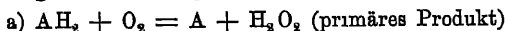
Somit halten sie an der Grundanschauung von Engler und Wild fest, indem sie sagen, bei jeder Autoxydation entsteht durch Anlagerung von molekularem Sauerstoff an den autoxydablen Stoff primär ein Peroxyd. Der autoxydable Körper ist aber nicht immer der die Autoxydation verursachende Körper. Sie unterscheiden daher[1]):

a) diejenigen Fälle, bei welchen der autoxydable Körper Wasserstoff irgend welcher Herkunft (freier Wasserstoff, Kathodenwasserstoff, Wasserstoff aus Zink und Wasser[2]) usw., labiler Wasserstoff organischer Verbindungen) ist und für welche sie somit Wasserstoffperoxyd als primäres Produkt gemäß ihrer Grundanschauung wohl annehmen, und

b) diejenigen Fälle, bei denen irgend ein anderer autoxydabler Körper (z. B. Terpentinöl, Triäthylphosphin, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, trockene Metalle usw.) zur Wirkung kommt und bei denen ein Auftreten von Wasserstoffperoxyd nur die Folge

[1]) Die oben angeführten zwei Fälle von Wasserstoffperoxydbildung sind in der zitierten Arbeit (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 1099, Januar 1900) durch folgende Gleichungen zum Ausdruck gebracht:

a) $AH_2 + O_2 = A + H_2O_2$ (primäres Produkt)

b) $AO_2 + H_2O = AO + H_2O_2$ (sekundäres Produkt).

Der Ausdruck AH_2 bedeutet also Wasserstoff irgend welcher Herkunft, AO_2 irgend ein durch Anlagerung von molekularem Sauerstoff gebildetes Moloxyd ($A + O_2 = AO_2$).

[2]) Die Analogie dieser beiden Wasserstoffarten haben wir in der zitierten Abhandlung (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 1103, Januar 1900) deutlich hervorgehoben mit den Worten: „In schöner Weise hat Moritz Traube die primäre Bildung des Wasserstoffsuperoxyds bei langsamer Verbrennung des Wasserstoffs durch die quantitative Überführung des an der Kathode sich ausscheidenden Wasserstoffes durch hinzugeleiteten Sauerstoff gezeigt. Ebenso bildet sich bei der Einwirkung von Zink und Sauerstoff auf Wasser Wasserstoffsuperoxyd, was sich am einfachsten dadurch erklären läßt, daß die in das Wasser tretenden Zinkionen Wasserstoff ausscheiden, der dann gerade wie Kathodenwasserstoff mit Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd oxydiert wird."

eines sekundären Vorganges (Umlagerung eines Peroxydes mit Wasser usw.) ist.

Wir glauben an dieser Stelle besonders betonen zu sollen, daß wir in der Arbeit vom Januar 1900 schon deutlich zweierlei Arten der Autoxydation unterscheiden: solche, wobei der die Autoxydation veranlassende Körper zugleich auch selbst der autoxydable Körper ist, und solche, bei denen der die Autoxydation verursachende Stoff durch Mitwirkung eines dritten Körpers den autoxydablen Körper nur bildet. Mit anderen Worten: im ersteren Falle bildet, der die Autoxydation veranlassende Korper selbst, im letzteren Falle ein durch den ersteren Körper erst gebildetes Produkt, das Peroxyd.

Als einen Autoxydator der ersteren Art betrachten wir z. B. das Terpentinol, Natrium und andere Metalle in trockenem Zustande, als Autoxydator der letzteren Art z. B. Zink in Gegenwart von Wasser, wobei der autoxydable Körper nicht das die Autoxydation verursachende Zink, sondern der Wasserstoff ist[1]).

Ausdrücklich erklären wir in jener Arbeit, indem wir von dem Reaktionsschema $H_2 + O_2 = H_2O_2$ ausgehen, diese letztere Art der Wirkung des molekularen Sauerstoffs bei der Autoxydation damit, „daß die in das Wasser tretenden Zinkionen Wasserstoff ausscheiden, der dann gerade wie Kathodenwasserstoff mit Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd oxydiert wird[2]).

Diese Unterscheidung bildet auch die Grundlage der Einteilung der Autoxydationserscheinungen in die beiden großen Gruppen der direkten und indirekten Autoxydationsvorgänge, die wir in der vorliegenden Schrift begründen und an der Hand von Beispielen erläutern.

[1]) Diese Grundprinzipien unserer jetzigen Systematik hatten wir bereits in einer ausführlichen Abhandlung vom gleichen Datum (19. Januar 1900) wie die zitierte (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 1097) an die Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft eingereicht, dieselbe wurde jedoch von der Redaktion in ihrem vollen Umfange nicht angenommen und mußte gekurzt werden, was zur Folge hatte, daß viele Stellen, die zum vollen Verständnis unserer neuen Ansichten notwendig waren, verschwanden oder verstümmelt wurden.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 1103.

Zu unserem Bedauern sind die in unserer Arbeit vom Januar 1900 gegebenen erweiterten Grundanschauungen gegenüber den noch einseitigen der ersten Arbeit (Engler und Wild 1896/97) von vielen Seiten in ihrem Unterschiede nicht voll erkannt und teilweise nicht richtig verstanden worden; wir glaubten deshalb, um fernere Mißverständnisse auszuschließen, einer Klarstellung dieser Sachlage einigen Raum gewähren zu sollen.

Die vorstehend entwickelte neue Vorstellung uber die Vorgänge bei der Autoxydation darf vielleicht den Vorzug für sich in Anspruch nehmen, daß sie eine natürliche und zutreffende Erklärung gibt von dem so überaus mannigfaltigen und in seiner Intensität so verschiedenen Reaktionsverlauf, der sich bei den Einwirkungen des aktiven Sauerstoffs zeigt; denn die Schwäche sämtlicher früher aufgestellten Theorien bestand darin, daß durch dieselben die Aktivierung des Sauerstoffs stets auf die Wirkung eines und desselben oder höchstens zweier wirksamen Agentien zurückgeführt wurde, damit aber die große Mannigfaltigkeit und Verschiedenartigkeit in der Wirkung des auftretenden aktiven Sauerstoffes sich nicht erklären ließ. So nahm z. B. Schönbein als wirksamen Stoff zuerst nur das Ozon an, und erst später, als er die Unzulänglichkeit erkannte, mittels dieser einen Wirkungsweise die Verschiedenheiten in der Art derselben zu deuten, kam er zur Aufstellung einer zweiten aktiven Sauerstoffmodifikation, des Antozons. Desgleichen reichten die Erklärungen von Clausius, welcher gegensätzlich polarisierte Sauerstoffatome annahm, sowie die damit in naher Beziehung stehenden Ansichten von Brodie, ebenso auch die Annahme von Sauerstoffatomen in statu nascendi durch Hoppe-Seyler, von Wasserstoffperoxyd nach Traube und die der Sauerstoffionen von van't Hoff u. a. nicht aus, jene Vielartigkeit in der Wirkung des aktivierten Sauerstoffs bei der Autoxydation zu erklären.

Haber[1]) geht in seiner ersten Abhandlung (Juni 1900) über diesen Gegenstand von der Anschauung aus, daß gemäß den

[1]) Physik. Zeitschr. I, 419. Siehe auch Zeitschr. f. physik. Chem. 34 (1900), 513, 35 (1900), 609.

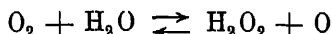
Ableitungen von Engler und Wild der Sauerstoff sich in Abwesenheit von Wasser in Form von ganzen Molekülen an den autoxydablen Stoff anlagere, daß aber bei Anwesenheit von Wasser, also in nassem Zustande, die Wirkung eine andere, in der Hauptsache mit der Traubeschen Ansicht übereinstimmende sei. Man kann sich nach ihm die nasse Autoxydation in einem Primärelement ablaufend denken, an dessen Anode der oxydable Stoff mit den Hydroxylionen des Wassers unter Oxydbildung zusammentritt, während an der Kathode die Wasserstoffionen des Wassers mit dem elementaren Sauerstoff Wasserstoffsuperoxyd bilden. Es wird „an der Anode 1 Atom Sauerstoff als solches entladen oder von einem oxydierbaren Körper verbraucht, während an der Kathode 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd entsteht“, so daß also „bei allen von selbst in Gegenwart von Luft und Wasser freiwillig verlaufenden Oxydationen 1 Atom Sauerstoff verbraucht und gleichzeitig 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird“, wobei „der oxydable Körper als Depolisator am einen Pol, eine indifferente Elektrode in luftgesättigter Lösung als zweiter Pol einer kurz geschlossenen Zelle verwendet wurde“, um die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds zu erklären.

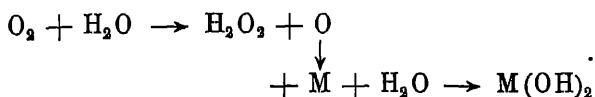
Eine mit der vorstehenden Auffassung im wesentlichen übereinstimmende, die Engler-Wildsche Auffassung erweiternde Ansicht über den Chemismus des von Haber als „nasse Autoxydation“ bezeichneten Vorganges haben nach den obigen Darlegungen (S. 31 u. 32) Engler und Weißberg schon vor Haber ausgesprochen.

Haber hat dann auch noch versucht, die Ansicht von Traube, sowie diejenigen von Engler, Wild und Weißberg von molekular wirkendem Sauerstoff mit der Vorstellung van 't Hoffs von getrennt wirkenden Sauerstoffatomen zu vereinigen. Er umging die Notwendigkeit, sich elektrisch gegensätzliche Sauerstoffatome für die hier in Frage kommenden Sauerstoffübertragungen vorzustellen, welche van 't Hoff annimmt[1]), und hielt zugleich seinen Gedanken

[1]) Hierüber spricht sich Haber folgendermaßen aus (l. c. S. 420/421): „Die Voraussetzung, um welche es sich handelt, betrifft den Zustand des Sauerstoffs in einer sauerstoffbeladenen Platinoberfläche wie in sauerstoffhaltigem Wasser und geht dahin, daß die atomistische Form des Sauerstoffs

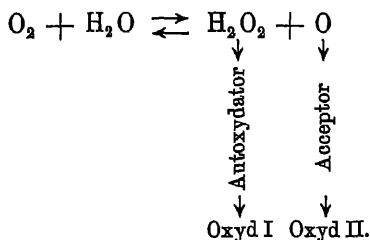
von der Wesensverschiedenheit im Mechanismus nasser und trockener Autoxydation aufrecht, indem er annahm, daß im sauerstoffhaltigen Wasser ein Gleichgewicht

$$O_2 + H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + O$$

bestände. Werden die Sauerstoffatome durch einen oxydabeln Stoff weggenommen, so bilden sie sich dauernd nach, wobei immer neue Mengen Wasserstoffperoxyd mit entstehen:

$$O_2 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O$$
$$\downarrow$$
$$+ M + H_2O \rightarrow M(OH)_2$$

Bei der hälftigen Teilung oxydiert der atomistische Sauerstoff den Acceptor, das Wasserstoffperoxyd den Autoxydator:

$$O_2 + H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + O$$

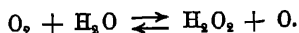
H_2O_2 ↓ Autoxydator ↓ Oxyd I

O ↓ Acceptor ↓ Oxyd II.

Haber hat später von dieser Vorstellung atomistisch wirkenden Sauerstoffs nicht mehr Gebrauch gemacht, weil sie seiner An-

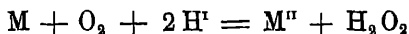
neben der molekularen als vorhanden und als die eigentlich wirksame betrachtet wird. In sauerstoffhaltigem Wasser wird man in Rücksicht auf die Gasdichte des Sauerstoffs und das Henrysche Gesetz nur eine minimale Spaltung zulassen; über den Zustand in der Platinoberfläche sind ziemlich auseinandergehende Vorstellungen möglich und wohl auch verbreitet. Indessen kommt es auch hier nur darauf an, daß man atomistischen Sauerstoff überhaupt vorhanden und mit allen anderen etwa im sauerstoffbeladenen Platin sonst bestehenden Sauerstoffformen dynamisch so verknüpft ansieht, daß das Potential einer Sauerstoffelektrode durch die Formel

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_O}{C^2_{OH}}$$

gedeckt wird. Wir gewinnen dann die frühere Formel für die Wasserstoffperoxydelektrode mit Benutzung des Gleichgewichts

$$O_2 + H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + O.$$

Diese Gleichung bildet den Ausdruck für alle Oxydationsvorgänge, die durch Luft und Wasser bedingt werden.

sicht nach mißverständlich im Sinne Hoppe-Seylers gedeutet wurde und legte dar[1]), daß er damit nur die Ionengleichung

$$M + O_2 + 2 H^{\cdot} = M^{\cdot\cdot} + H_2O_2$$

umschreibe. Er betont jetzt, daß sich stets bei der „nassen“ wie bei der „trocknen“ Autoxydation „der Sauerstoff als Ganzes, als Molekül anlagerte“.

Im Anschluß an seine Darlegungen über den Unterschied zwischen „nasser und trockener Autoxydation“ hat Haber[2]) den scheinbaren Widerspruch aufgeklärt, daß bei dem freiwillig und somit unter Austritt von Energie verlaufenden Prozeß der Bildung des Wasserstoffperoxyds bei der Autoxydation in diesem Peroxyd ein Oxydationsmittel entsteht, das den freien Sauerstoff an Oxydationswirkung übertrifft. Auf Grund theoretischer Ableitungen kommt er zu dem Resultat, daß die freie Energie, d. h. das Produkt aus der wirksamen Menge und dem Potential des Sauerstoffs für den freien Sauerstoff stets größer ist als für das bei der Autoxydation entstehende Wasserstoffperoxyd, und wo dieses letztere stärker oxydierend wirkt als freier Sauerstoff, ist die übertragene Sauerstoffmenge geringer als die Menge des Sauerstoffs, die bei seiner Bildung verbraucht wurde. So wird für die Bildung eines Moleküls Wasserstoffperoxyd ein Molekül Sauerstoff verbraucht, das entstandene Molekül Wasserstoffperoxyd gibt aber nur noch die Hälfte seines Sauerstoffs, also ein Atom weiter[3]).

Manchot[4]) formuliert neuerdings die Theorie der Autoxydationsprozesse in dem Satze: „Bei allen Oxydationsprozessen entsteht ein „Primäroxyd“, welches im allgemeinen den Charakter eines Peroxydes besitzt.“ Dabei wählt er diese Ausdrucksweise, weil er die Aktivierung des freien Sauerstoffs nicht immer auf die Anlagerung stets ganzer Sauerstoffmoleküle wie wir und

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 35, 608 und Zeitschr. f. Elektrochem. 7 (1901), 445.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7 (1901), 441.

[3]) Über die energetischen Beziehungen zwischen den „Oxydationspotentialen“ bei der gegenseitigen Umwandlung hylotroper Systeme liegen von Luther (und Wilson) eingehende Untersuchungen vor (Zeitschr f. physik. Chem. 34, 488), auf welche hierdurch verwiesen sei.

[4]) Lieb. Ann. 325, 93.

Bach zurückführt. Wie aus unseren weiteren Ausführungen über das Wesen der Autoxydationserscheinungen hervorgeht, können wir dieser Auffassung nicht beitreten. Auf seine sehr wichtigen experimentellen Arbeiten kommen wir in der Folge eingehend zurück.

An die vorerwähnten Untersuchungen reiht sich eine große Zahl von weiteren Arbeiten in dieser Richtung an, die von Schülern van 't Hoffs, wie Jorissen und Ewan, sowie weiter von Bodländer, Luther, Bamberger, Biltz, Job, Harries u. a. ausgeführt wurden, und auf welche wir im speziellen Teil noch ausführlich zurückkommen.

Allgemeine Betrachtungen über die Vorgänge der Autoxydation und Systematik derselben.

Unserer Autoxydationstheorie[1]) liegt die Annahme zugrunde, daß der Sauerstoff als ungesättigtes Molekül auftritt und als solches sich an die zu oxydierenden additionsfähigen Körper anlagert. Hieraus folgt, daß nur solche Stoffe Autoxydation zeigen, welche additionsfähig sind, oder doch unter bestimmten Bedingungen die Bildung additionsfähiger Systeme herbeiführen und darbieten.

Der eigentliche Autoxydationsprozeß ist sonach ein solcher, bei welchem molekularer Sauerstoff sich an einen anderen Körper anlagert. Dabei bilden sich superoxydartige Verbindungen, die den Sauerstoff noch als Atompaare, also molekular gebunden enthalten. Wir schlagen für diese Körper den Namen „Moloxyde" vor und werden in der Folge diese Bezeichnung für Verbindungen, in denen wir den Sauerstoff molekular, als Atompaar, gebunden annehmen, besonders da benutzen, wo es sich um besondere Betonung gerade dieses Umstandes handelt[2]).

[1]) Engler, Verhandlungen des Naturwissenschaftlichen Vereins Karlsruhe 20. November 1896, 13, 72. Engler u. Wild, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 1669. Engler u. Weißberg, ibid. 31, 3046, 3055. Engler, ibid. 33, 1090 Engler u Weißberg, ibid. 33, 1097. Engler u. Frankenstein, ibid. 34, 2934. Engler, ibid. 36, 2642. Engler und Wöhler, Zeitschr. f. anorg. Chemie 29, 1.

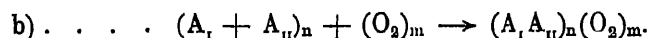
[2]) Es hätte vielleicht naheliegend erscheinen können, hierfür den Traubeschen Ausdruck „Holoxyde" zu wahlen, indessen deckt sich das, was Traube unter einem „Holoxyd" versteht, einerseits nicht ganz mit dem, was wir jetzt mit Moloxyd zum Ausdruck bringen wollen, anderseits aber ist der Ausdruck „Holoxyd" oder „Ganzoxyd" nicht zutreffend für die von

Der Autoxydationsvorgang als freiwillig verlaufender Prozeß bedeutet einen Energiefall und kann also nur dort stattfinden, wo ein Verlust an freier Energie auftritt. Diese Voraussetzung ist beim Autoxydationsvorgang erfüllt, wenn neben molekularem Sauerstoff ein System ungesättigter Komponenten, die unter Energieabgabe in ein stabileres abgesättigteres System überzugehen vermögen, vorhanden ist.

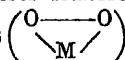
Der einfachste Ausdruck für den Vorgang der Autoxydation, z. B. von Triäthylphosphin, von ungesättigten Kohlenwasserstoffen usw., läßt sich durch die folgenden Gleichungen geben:

a) . . . . $A_n + (O_2)_m \longrightarrow A_n(O_2)_m$

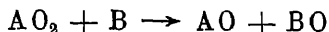
oder, z. B. bei der Autoxydation des Wasserstoffs, der Alkalimetalle, des Zinkäthyls, der Amalgame usw., durch die Gleichung:

b) . . . . $(A_I + A_{II})_n + (O_2)_m \longrightarrow (A_I A_{II})_n(O_2)_m$.

Dabei können n und m jede beliebige ganze Zahl bedeuten. Als A_I und A_{II} können ein und derselbe oder zwei verschiedene Komponenten auftreten; dieselben sind entweder schon als solche vorhanden oder kommen erst unter den bei der Autoxydation herrschenden Bedingungen zum Vorschein.

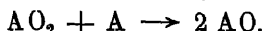
Durch die Wirkungen der oben erwähnten durch Autoxydation gebildeten Superoxyde $A_n(O_2)_m$ oder $(A_I A_{II})_n(O_2)_m$ ist meist noch eine Reihe sekundärer Reaktionen bedingt, die das einfache Bild des Autoxydationsvorganges sehr kompliziert erscheinen lassen. Folgende Fälle kommen dabei hauptsächlich in Betracht.

uns gemeinten Verbindungen. Es liegen in denselben im Gegensatz zu den eigentlichen Dioxyden ($O = M = O$) insofern nur Halboxyde oder noch nicht ganz oxydierte Verbindungen des Sauerstoffs vor, als dieser letztere in denselben nur teilweise an den oxydierten Körper gebunden ist (O——O \ M /) und bei der Verwandlung des Moloxydes in das Dioxyd ein weiterer innerer Oxydationsprozeß, auch thermisch, stattfindet, so daß also nach unserer Auffassung erst das Dioxyd ein eigentliches „Ganzoxyd“ oder „Holoxyd“ wäre. Die Bezeichnung „Superoxyd“, „Hyperoxyd“ und „Peroxyd“ mag für höhere Oxyde im allgemeinen im gleichen Sinne wie bisher beibehalten werden.

I.

Es kann die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs an einen anderen anwesenden Körper B, den Acceptor, übertragen werden

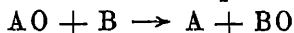
$$AO_2 + B \rightarrow AO + BO$$

z. B. Autoxydation des Terpentinöls oder Triäthylphosphins in Gegenwart von Indigo; des Natriumsulfits, der Cerosalze usw. in Gegenwart von arseniger Säure usw.

Als Acceptor kann auch der Körper A selbst wirken:

$$AO_2 + A \rightarrow 2\,AO.$$

Hierher zählt die Bildung des Wassers, der Oxyde der Alkali- und anderer Metalle, die Oxydation des Terpentinöls in der Hitze usw.

Ja, in einem besonderen Falle, der Bildung des Ozons z. B. bei Autoxydation des Phosphors, ist der molekulare Sauerstoff selbst der Acceptor.

Wenn AO noch weiter oxydierend wirken kann, so ergibt sich die Möglichkeit völliger Abgabe des molekular aufgenommenen Sauerstoffs an einen anderen Körper:

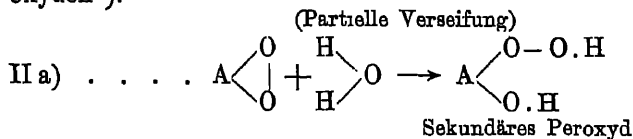
$$AO + B \rightarrow A + BO$$

wobei also A sich regeneriert: Autoxydation der Cero-, Cupro- Ferro- und anderer ungesättigter Metallverbindungen gleicher Art bei Gegenwart von Glukose; Platinkatalyse usw.

II.

Sind Substanzen zugegen, welche sich mit dem zuerst gebildeten Superoxyd in neue Superoxyde umwandeln, so ist der Gesamteffekt der Reaktion die Bildung von sekundären Superoxyden[1]:

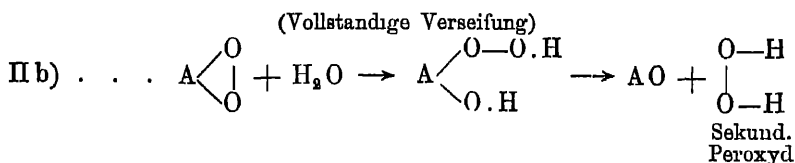
(Partielle Verseifung)

$$\text{II a)} \quad \ldots\ldots \quad A\left\langle {O \atop O} \right| + {H \atop H}\Big\rangle O \rightarrow A\Big\langle {O-O.H \atop O.H}$$

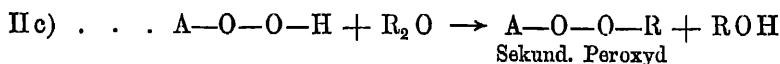
Sekundäres Peroxyd

[1]) Engler und Weißberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 3054; 33, 1104. A. M. Clover u. G. F. Richmond, Chem. Centralbl. 1903, I, S. 958. Amer. Chem. Journ. 29, 179 bis 203. L Pisarjewsky, Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 359.

Z. B. (IIa) Bildung von Terpentinölperoxydhydrat (Terpentinölhydroperoxyd) bei der Autoxydation des Terpentinöls in Gegenwart oder unter nachträglicher Einwirkung von Wasser.

(Vollständige Verseifung)

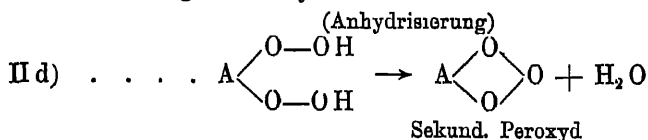
$$\text{IIb)} \quad \dots \quad A\left\langle\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\right. + H_2O \longrightarrow A\left\langle\begin{matrix} O—O.H \\ \\ O.H \end{matrix}\right. \longrightarrow AO + \begin{matrix} O—H \\ | \\ O—H \end{matrix}$$

Sekund. Peroxyd

Hierher (IIb) gehören sämtliche Fälle der sekundären Bildung von Wasserstoffperoxyd aus den bei der direkten Autoxydation gebildeten Peroxyden bzw. Peroxydhydraten durch Einwirkung von Wasser. So z. B. die Bildung von Wasserstoffperoxyd durch Autoxydation des Terpentinöls, des Phenylhydroxylamins u. a. bei Gegenwart von Wasser.

$$\text{IIc)} \quad \dots \quad A—O—O—H + R_2O \longrightarrow \underset{\text{Sekund. Peroxyd}}{A—O—O—R} + ROH$$

Als Beispiel führen wir hier (IIc) an die Bildung des Acetyl-Benzoylperoxyds bei der Autoxydation des Benzaldehyds in Gegenwart von Essigsäureanhydrid usw.

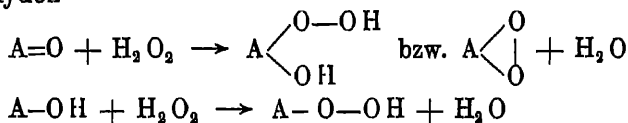
(Anhydrisierung)

$$\text{IId)} \quad \dots \quad A\left\langle\begin{matrix} O—OH \\ \\ O—OH \end{matrix}\right. \longrightarrow A\left\langle\begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}\right\rangle O + H_2O$$

Sekund. Peroxyd

Zu diesen Vorgängen (IId) zählen wir beispielsweise die Bildung des von Job bei der Autoxydation der Cerosalze isolierten Peroxyds aus dem Cerhydroperoxyd, dessen Bildung aus den niedereren Oxyden des Cers durch Einwirkung des primär entstandenen Wasserstoffperoxyds wir annehmen. (Siehe S. 116.)

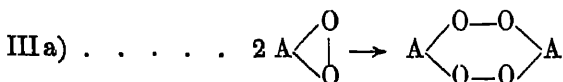
Die Reaktion der Bildung von sekundären Peroxyden verläuft sehr oft im umgekehrten Sinne der obigen Gleichungen. So ist z. B. die Bildung von Peroxydhydraten aus dem bei der Autoxydation entstehenden Wasserstoffperoxyd mit Oxyden bzw. Hydroxyden

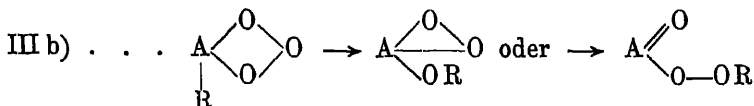
$$A{=}O + H_2O_2 \longrightarrow A\left\langle\begin{matrix} O—OH \\ \\ OH \end{matrix}\right. \quad \text{bzw.} \quad A\left\langle\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\right. + H_2O$$

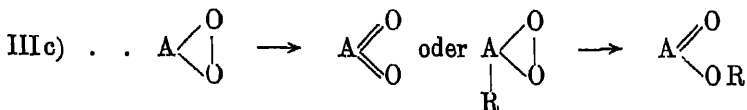
$$A—OH + H_2O_2 \longrightarrow A—O—OH + H_2O$$

eine bei Autoxydationsvorgängen sehr häufig auftretende Begleiterscheinung.

III.

Es können ferner die primär entstandenen Moloxyde sich molekular unter Bildung anders konstituierter Peroxyde oder Oxyde umlagern, wie z. B.

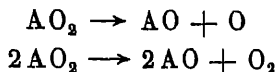
IIIa) . . . . . $2\,A\!<\!\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix} \longrightarrow A\!<\!\begin{smallmatrix}O-O\\ \\O-O\end{smallmatrix}\!>\!A$

Polymerisation des Acetonperoxydes und anderer Peroxyde[1]).

IIIb) . . . $\underset{\displaystyle R}{A}\!<\!\begin{smallmatrix}O\\ \\O\end{smallmatrix}\!>\!O \longrightarrow A\!<\!\begin{smallmatrix}O\!>\!O\\ \\OR\end{smallmatrix}$ oder $\longrightarrow A\!\begin{smallmatrix}\nearrow\!\!/\,O\\ \\ \searrow O-OR\end{smallmatrix}$

Ein Fall, der vielleicht bei der Autoxydation des Benzaldehyds und mancher Ozonide[2]) als sekundäre Reaktion statthat.

IIIc) . . $A\!<\!\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix} \longrightarrow A\!\begin{smallmatrix}=O\\ \\=O\end{smallmatrix}$ oder $\underset{\displaystyle R}{A}\!<\!\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix} \longrightarrow A\!\begin{smallmatrix}=O\\ \\ -OR\end{smallmatrix}$

Hierher gehören die Umlagerungen von Peroxyden (Peroxyde des Menthons, Tetrahydrocarvons usw.) in Laktone oder in Ester nach v. Baeyer und die Bildung von Phosphinsäureestern bei der Autoxydation des Triäthylphosphins usw.

IV.

Es kann ferner das primär gebildete Moloxyd zerfallen unter Abgabe von gewöhnlichem Sauerstoff, von Ozon oder eines Gemisches beider

$$AO_2 \longrightarrow AO + O$$
$$2\,AO_2 \longrightarrow 2\,AO + O_2$$

[1]) Siehe Wolffenstein, Ber. d deutsch chem. Ges. 28, 2264. A. v. Baeyer u. V. Villiger, ibid. 32, 3632, 33, 125, 858 und 2485.

[2]) Wir verstehen hier unter „Ozoniden" solche Peroxyde, welche drei aneinander gebundene Sauerstoffatome enthalten, also nicht im Sinne des Schönbeinschen Ausdruckes.

$$AO_2 \longrightarrow A + O_2$$
$$AO_2 + O_2 \longrightarrow AO + O_3 \text{ oder}$$
$$AO_4 \longrightarrow AO + O_3$$

z. B. der Zerfall des Wasserstoffperoxyds in Wasser und Sauerstoff, des Silberperoxyds in Silber und Sauerstoff, die Ozonbildung mittels Phosphor und Sauerstoff usw.

Alle diese Fälle lassen erkennen, wie trotz der einfachen primären Wirkung des molekularen Sauerstoffs, welcher eine einfache Absättigung ungesättigter Komponenten zugrunde liegt, das Gesamtbild des Prozesses sich in weitestgehender Weise komplizieren kann.

Hieraus folgt fur den quantitativen Verlauf der Aktivierung des Sauerstoffs, daß, wenn auch in den meisten Fällen der aufgenommene Sauerstoff hälftig übertragen wird und also das Aktivierungsverhältnis des aktivierten zum nicht aktivierten Sauerstoff 1:1 ist, doch auch Fälle vorkommen, in denen der Sauerstoff ganz oder summarisch in anderem Verhältnis als 1:1 aktiviert wird. Wenn z. B. Cerolösungen molekularen Sauerstoff aufnehmen, so geben sie diesen an arsenige Säure zwar hälftig, an Glukose aber ganz ab, das Aktivierungsverhältnis ist dabei 1:1 bzw. 2:0. Wenn Kalium sich mit zwei Molekülen Sauerstoff zu K_2O_4 autoxydiert, so kann es davon an viele Acceptoren drei Viertel dieses Sauerstoffes weitergeben, das summarische Aktivierungsverhältnis wird dabei also 3:1.

Die bei der Autoxydation aufeinanderfolgenden Reaktionsphasen stehen mit der von Ostwald[1]) ausgesprochenen Stufenregel, nach welcher bei chemischen Vorgängen von den möglichen Produkten nicht die beständigsten, sondern diejenigen zuerst entstehen, welche zunächst liegen, das heißt, deren Bildung mit dem geringsten Verlust an freier Energie vor sich geht, in vollem Einklang. Hierbei finden bei verschiedenen möglichen Zwischenreaktionen stets diejenigen statt, welche unter den obwaltenden Bedingungen sich mit der größten Geschwindigkeit vollziehen.

[1]) Ostwald, Lehrb. d. allgem Chem. (2. Aufl) II, 1, 514; II, 2, 538. Siehe darüber auch Luther, Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 660. Haber, Zeitschr f. Elektrochemie 7, 441. Abel, Zeitschr. f. anorgan Chem. 26, 366.

Es findet daher die Autoxydation stets unter primärer Bildung der labileren Verbindungen, der Moloxyde, statt, welche den Sauerstoff noch in molekularer Bindung enthalten, und zwar selbstverständlich auch hier wieder derjenigen, die im gegebenen Falle mit der größeren Geschwindigkeit entstehen. Wie schon am Anfang betont worden ist, schließt die durch einen freiwillig verlaufenden Vorgang erfolgende Bildung des Moloxydes einen Energiefall in sich. Die höhere oxydierende Wirkung der entstandenen Peroxyde gegenüber dem elementaren Sauerstoff, welche oft beobachtet wird, steht damit keineswegs im Widerspruch In einem Teil der Fälle beruht die energischer oxydierende Wirkung der Superoxyde nur darauf, daß der sogenannte passive Widerstand des molekularen Sauerstoffs in Form des daraus gebildeten Peroxyds verändert worden ist, es liegt also bloß eine Änderung des Reaktionsweges und der Geschwindigkeitskonstante vor, nicht aber des Potentials, wie beispielsweise in der Wirkung des „Platinperoxyds“. In anderen Fällen ist das Oxydationspotential tatsächlich größer als beim freien Sauerstoff, aber die wirksame Menge des Peroxydsauerstoffs ist kleiner als die bei der Peroxydbildung verbrauchte Sauerstoffmenge. So z. B. zeigt das Wasserstoffperoxyd ein hoheres Oxydationspotential als der elementare Sauerstoff, aber es vermag nur ein Atom mit diesem höheren Potential abzugeben, während bei seiner Bildung ein Molekül Sauerstoff verbraucht ist. Das zweite Atom Sauerstoff hat nur ein ganz geringes Oxydationsvermögen (Potential), das es höchstens noch gegenüber ausnahmsweise stark oxydablen Körpern, wie z. B. Alkalimetallen, zu einem Oxydationsmittel macht. Die höhere Wirksamkeit des einen Sauerstoffatoms ist also auf Kosten des tiefen Potentialfalles des anderen herbeigeführt worden.

In ähnlichem Sinne erklärt Ostwald[1]) die Bildung des Ozons dadurch, daß bei Einwirkung von Sauerstoff auf Phosphor aus dem System $mP + nO_2$ die Kombination P_mO_{2n} entsteht, welche dann in die stabilere Kombination P_mO_{2n-3} übergeht, bei deren Entstehung die für die Bildung der Kombination O_3, des Ozons, nötige Energie geliefert wird.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 248.

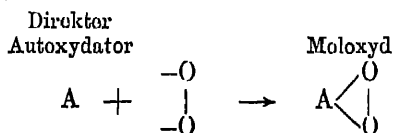
Häufig ist die höhere oxydierende Wirkung des Autoxydationsproduktes die Folge einer nicht isotherm verlaufenden Reaktion, so z. B. bei der Bildung des Baryumperoxyds.

In dem allgemeinen Verlauf der Autoxydation erblicken wir bloß einen speziellen Fall der Oxydation im allgemeinen, wobei wir statt der hemimokularen (atomistischen) Wirkung des Sauerstoffs nur eine solche von Atompaaren, also von molekularem Sauerstoff annehmen.

Hinsichtlich des Mechanismus der Autoxydationsvorgänge sind diese in zwei in ihrem Reaktionsverlauf völlig voneinander verschiedene Arten zu trennen, wobei aber lediglich die Natur des die Autoxydation verursachenden Stoffes die typische Verschiedenartigkeit der Vorgänge bedingt:

I. Die autoxydierend wirkenden Körper vereinigen sich mit molekularem Sauerstoff direkt zu Moloxyden, und die derart wirkenden Körper bezeichnen wir als „direkte Autoxydatoren“

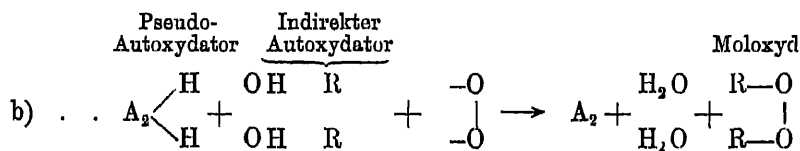
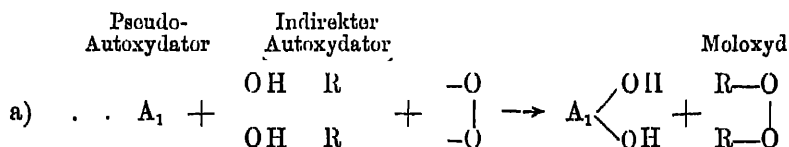
Direkter Autoxydator — Moloxyd

$$\mathrm{A} + \begin{matrix}-\mathrm{O}\\ | \\ -\mathrm{O}\end{matrix} \longrightarrow \mathrm{A}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{O}\\ | \\ \mathrm{O}\end{matrix}$$

II. Die bei der Autoxydation wirksamen Körper können aber auch, ohne sich direkt mit molekularem Sauerstoff zu verbinden, einen zweiten Körper so disponieren, daß er einen „sekundären“ oder „indirekten Autoxydator“ bildet, und diese disponierend wirkenden Körper nennen wir „Pseudoautoxydatoren“

Pseudo-Autoxydator — Indirekter Autoxydator — Moloxyd

a) $$\ldots\ \mathrm{A_1} + \begin{matrix}\mathrm{OH} & \mathrm{R}\\ \mathrm{OH} & \mathrm{R}\end{matrix} + \begin{matrix}-\mathrm{O}\\ | \\ -\mathrm{O}\end{matrix} \longrightarrow \mathrm{A_1}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{matrix} + \begin{matrix}\mathrm{R{-}O}\\ | \\ \mathrm{R{-}O}\end{matrix}$$

Pseudo-Autoxydator — Indirekter Autoxydator — Moloxyd

b) $$\ldots\ \mathrm{A_2}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix} + \begin{matrix}\mathrm{OH} & \mathrm{R}\\ \mathrm{OH} & \mathrm{R}\end{matrix} + \begin{matrix}-\mathrm{O}\\ | \\ -\mathrm{O}\end{matrix} \longrightarrow \mathrm{A_2} + \begin{matrix}\mathrm{H_2O}\\ \mathrm{H_2O}\end{matrix} + \begin{matrix}\mathrm{R{-}O}\\ | \\ \mathrm{R{-}O}\end{matrix}$$

Demgemäß sprechen wir im ersten Fall auch von „direkten Autoxydationsprozessen", im zweiten von „indirekten Autoxydationsprozessen".

Wir glauben an dieser Stelle darauf aufmerksam machen zu sollen, wie es beim Auseinanderhalten dieser beiden typischen Vorgänge ohne weiteres ersichtlich wird, daß Traube sich nur mit dem einen derselben, d. h. mit der indirekten Autoxydation beschäftigt hat, woraus sich aber bei der Verallgemeinerung notwendigerweise eine zu einseitige Deutung der verschiedenartigen Oxydationsprozesse mit freiem Sauerstoff ergeben mußte.

Die autoxydabeln, also Sauerstoff aktivierenden Körper, die Autoxydatoren, sind entweder

a) solche, welche als sogenannte „ungesättigte" Verbindungen ohne weiteres die Fähigkeit besitzen, sich an andere ungesättigte Verbindungen zu addieren, bzw solche an sich zu binden (Terpentinöl usw.);

b) solche, welche, ohne selbst schon ungesättigten Charakter zu haben, die Eigenschaft besitzen, unter Selbstspaltung Körper von ungesättigtem Charakter zu bilden (Zinkäthyl, Palladiumwasserstoff, Natriumsulfit usw.).

Da durch die äußeren Bedingungen und durch Anwesenheit anderer Stoffe das Verhalten der in Aktion tretenden Körper verändert wird, so kann eine Substanz unter Umständen hinsichtlich autoxydierender Wirkung folgende prinzipielle Veränderungen erleiden.

a) Ein Autoxydator büßt seine aktivierende Wirkung ein (Wirkung der Alkalien bei der Autoxydation der Metalle)

b) Ein Nichtautoxydator wird zum Autoxydator (Kupfer durch Anwesenheit von Schwefelsäure).

c) Die Art der autoxydierenden Wirkung erleidet eine Veränderung (Autoxydation der Metalle in trockenem Zustand, gegenüber derjenigen bei Gegenwart von Wasser, Säure, Cyankalium).

Der durch den Autoxydator molekular gebundene Sauerstoff wird von dem gebildeten Moloxyd mehr oder weniger leicht teilweise oder auch ganz an andere Körper abgegeben. Diesen letz-

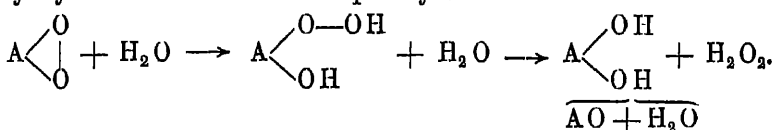
eren haben wir schon früher die Bezeichnung als „Acceptoren“ beigelegt, und wir werden dieselbe auch fernerhin benutzen.

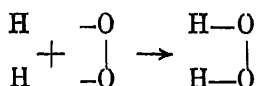
Jeder Autoxydator kann zum Acceptor werden, wenn er neben einem zweiten den Sauerstoff noch rascher aufnehmenden Autoxydator sich befindet, welcher den von ihm aktivierten Sauerstoff an den ersteren überträgt (Natriumsulfit in Gegenwart von Cerosalzen, auch von Terpentinöl).

Diese Erscheinung tritt im Grunde genommen bei den meisten Autoxydationsvorgängen immer auch da ein, wo der Autoxydator zu gleicher Zeit daneben auch noch die Rolle des Acceptors spielt.

Die Bildung des Wasserstoffperoxyds bei den Autoxydationsprozessen kann je nach der Natur des Autoxydators eine direkte oder aber eine indirekte sein, und zwar:

I. Ein durch direkte Autoxydation gebildetes Peroxyd kann sich mit Wasser hydrolisieren unter sekundärer Bildung von Peroxydhydraten bzw. Wasserstoffperoxyd.

$$A\left\langle{O \atop | \atop O}\right. + H_2O \longrightarrow A\left\langle{O{-}OH \atop OH}\right. + H_2O \longrightarrow \underbrace{A\left\langle{OH \atop OH}\right.}_{AO\,+\,H_2O} + H_2O_2.$$

II. Molekularer Sauerstoff lagert sich an reaktionsfähigen Wasserstoff und bildet also direkt Wasserstoffperoxyd:

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} H{-}O \\ | \\ H{-}O \end{matrix}$$

Dieser reaktionsfähige Wasserstoff kann in fertig gebildeter Form, aber in dissoziiertem Zustande (in statu nascendi, Kathodenwasserstoff, Palladiumwasserstoff usw.) vorhanden sein, er kann aber auch erst durch einen Pseudoautoxydator beispielsweise in wässeriger Lösung während des Autoxydationsverlaufs in dem Maße (z. B. aus ionisiertem Wasserstoff) entstehen, als er dem Sauerstoffmolekül dargeboten wird (siehe darüber weiter unten).

In dem allgemeinen Verhalten der Stoffe bei Additionsvorgängen besitzt man ein wichtiges Hilfsmittel zur Erkennung ihres Verhaltens bei der Autoxydation und damit einen Schlüssel zur Aufklärung mancher sehr komplizierten Vorgänge dieser Art.

Direkte Autoxydation.

Allgemeines.

Die direkte Autoxydation, ein Vorgang, der in der Anlagerung molekularen Sauerstoffs an additionsfähige Körper, „Autoxydatoren“, „autoxydable Stoffe“, besteht, verläuft im allgemeinen bei gewöhnlicher Temperatur langsam, daher auch noch die häufige Bezeichnung dieser Prozesse als solche der langsamen Verbrennung.

Wie aus dieser Definition folgt, ist das Kriterium für einen Autoxydator seine Additionsfähigkeit. Additionsfähige Körper kennzeichnen sich aber durch ihr Vermögen, ein ungesättigtes System zu bilden, d. h. zu dissoziieren. Unter Dissoziation verstehen wir dabei die Aufspaltung, das Freiwerden vorher gebundener Valenzen. Vielfach wird dafür auch der Ausdruck der Aktivierung, Lockerung, des Entstehungszustandes (status nascens), Herbeiführung des labilen Zustandes usw. des in Reaktion tretenden Körpers gebraucht.

Nef[1]) bemerkt sehr richtig, daß nur solche Körper bei gewöhnlicher Temperatur Additionsprodukte liefern, deren Dissoziationspunkt sehr nahe der Temperatur liegt, welche gerade bei uns herrscht.

Energetische Wirkungen, wie der Einfluß des Lichtes und der Wärme, der Elektrizität und verwandter Wirkungen, wie die der Kathodenstrahlen, Radiumstrahlen usw., deren dissoziierende Wirkungen bekannt sind, steigern oder verursachen oftmals erst die Additionsfähigkeit eines Körpers und dirigieren ihre Richtung.

[1]) Lieb. Ann. 298, 209.

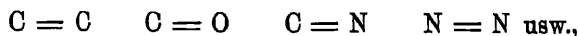
Dies alles berechtigt zu dem Schluß, daß die direkte Autoxydation eines Körpers, sowie die Richtung und Schnelligkeit derselben nur eine Folge der Fähigkeit ist, solche Stoffe in reaktionsfähigem Zustande zu bilden, die die Eigenschaft besitzen, in einer Art von vollständigem oder partiellem status nascens molekularen Sauerstoff zu addieren. Es gilt also hier der Satz: „ohne Dissoziation keine Autoxydation.“ Terpentinöl und andere ätherische Öle können im Dunkeln sehr lange ohne merkliche Oxydation aufbewahrt werden, und die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff, die bei höherer Temperatur sich plötzlich vollzieht, verläuft bei gewöhnlicher Temperatur beinahe gar nicht mehr, während dissoziierter Wasserstoff (Kathodenwasserstoff, Wasserstoff in statu nascendi) mit molekularem Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch reagiert.

Sind nun aber nach vorstehendem die Vorgänge der Autoxydation nur Folgen einer vorausgehenden Dissoziation, so muß angenommen werden, daß sie in erster Linie auch nach den Gesetzen derselben vor sich gehen. Eine nur oberflächliche Betrachtung der Autoxydationsvorgänge in ihrer Abhängigkeit von Temperatur, Druck, Licht und sonstigen energetischen Einflüssen genügt, um dies zu erkennen. So steigt die Absorptionsfähigkeit des Terpentinöls für Sauerstoff mit Temperatur und Belichtung, das Leuchten des Phosphors, sowie die Oxydation vieler anderer Körper hört bei einem bestimmten Maximaldruck auf. Molekularer Wasserstoff, Sauerstoff und Körper wie Alkalien, die unter gewöhnlichen Umständen nicht oxydabel sind, vereinigen sich mit molekularem Sauerstoff unter der dissoziierenden Wirkung der Wärme, Elektrizität usw.

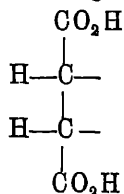
Unter ungesättigten Körpern verstehen wir nicht etwa nur solche von unter allen Umständen gleichbleibenden additionellen Eigenschaften, sondern ganz allgemein solche, die sich hinsichtlich ihrer Additionsfähigkeit nur in einem Dissoziationszustand befinden, welcher dem durch die gegebenen Bedingungen geschaffenen Gleichgewichtszustand entspricht. Die ungesättigte Natur eines Körpers ist daher nur ein Dissoziationszustand desselben, und ein ungesättigter Körper ein

System, welches ungesättigte aktive Teile mit freien Valenzen enthält, deren Konzentration den äußeren Bedingungen entspricht und mit diesen wechselt, sonach auch Null werden kann.

In etwas anderer Weise definiert neuerdings den ungesättigten Charakter, d. h. die Additionsfähigkeit organischer Verbindungen Thiele[1]). Derselbe glaubt den Zusammenhang zwischen den doppelten Bindungen einer organischen Substanz und ihrem Additionsvermögen in der Annahme zu finden, daß durch die Doppelbindungen die Affinitätskraft nicht völlig verbraucht und an jedem der doppeltgebundenen Atome noch ein Affinitätsrest oder eine sogenannte „Partialvalenz" vorhanden sei. Er stellt dies folgendermaßen dar:

$$C = C \qquad C = O \qquad C = N \qquad N = N \text{ usw.,}$$

wobei die punktierten Striche die Partialvalenzen bedeuten, und sagt: „In der Partialvalenz sehe ich die Ursache der Additionsfähigkeit."

Nach unseren obigen Darlegungen teilen wir die Ansicht Thieles nur insofern, als auch wir gemäß den bisherigen Anschauungen in den freien Valenzen die Ursache des Additionsvermögens erblicken, diese aber nicht als Partialvalenzen, sondern nur als gewöhnliche, im vorliegenden Falle durch intramolekulare Dissoziation ausgelöste Valenzen ansehen. So läßt sich z. B. das verschiedene Verhalten des doppelt gebundenen Kohlenstoffs in der Maleinsäure und Fumarsäure bei Additionsvorgängen viel einfacher damit erklären, daß die Maleinsäure unter gleichen Bedingungen viel leichter unter Bildung des ungesättigten Komplexes[2])

$$\begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ H—C— \\ | \\ H—C— \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

[1]) Lieb. Ann. 306, 87.

[2]) Diesen Komplex muß man ja auch annehmen beim Übergang der einen Modifikation in die andere und umgekehrt.

dissoziiert als die Fumarsäure. Für eine solche leichtere Dissoziation der Maleinsäure spricht ja das ganze Verhalten dieser Säure gegenüber dem der Fumarsäure. So gibt Maleinsäure beim Erwärmen Fumarsäure und geht die Maleinsäure durch additionelle Einwirkungen, z. B. von Salzsäure, Wasser usw., in Fumarsäure über und nicht umgekehrt.

Es zeigt sich also hierbei in augenscheinlicher Weise der Zusammenhang zwischen Additionsfähigkeit und Dissoziationsvermögen. Von zwei sonst völlig gleichen Systemen zeigt sich gerade das als das additionsfähigere, welches von beiden das mit Energie beladenere [Maleinsäure][1]), also das dem Dissoziationspunkt unter gleichen äußeren Bedingungen näher stehende ist.

Aus dem uber die ungesättigte Natur der Stoffe Gesagten ergibt sich aber auch der Grund, warum das Vorhandensein einer Doppelbindung an sich[2]), wie z. B. beim Äthylen, Acetylen usw., unter gewissen Bedingungen nicht ausreicht, um den Körper additionsfähig zu machen, sowie auch, daß beim Vorhandensein mehrerer Doppelbindungen unter Umständen nur die eine oder die andere zur Wirkung kommt. Im übrigen stimmen wir den scharfsinnigen Ausführungen Thieles über konjugierte Systeme benachbarter Doppelbindungen vollständig zu[3]).

Ergibt sich aus den vorstehenden Betrachtungen, daß das

[1]) Die Verbrennungswarme der Maleinsäure ist 327,5, der Fumarsäure 319,3.

[2]) Hier wären nach der Ansicht von Thiele Partialvalenzen vorhanden.

[3]) Knövenagel erklärt die Reaktionsfähigkeit der Kohlenstoffdoppelbindungen folgendermaßen: „Dergestalt gebundene Kohlenstoffatome führen (nämlich) nach den mitgeteilten Anschauungen sehr viel umfangreichere und lebhaftere Bewegungen aus als die einfach gebundenen, üben dadurch besonders starke Stöße auf benachbarte Atome und Atomgruppen aus und machen diese selbst infolgedessen im buchstablichsten Sinne des Wortes beweglicher. Man kann annehmen, daß bei erhöhten Temperaturen diese besonders lebhaften Bewegungen der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome schließlich besondere Dissoziationen herbeiführen, welche in gesetzmäßigem Zusammenhange mit den fraglichen Bewegungen stehen werden, wobei freilich nicht außer acht zu lassen ist, daß außerdem der verschiedene schwer zu übersehende Grad der Bindungsfähigkeit der verschiedenen Elemente unter den gegebenen Bedingungen zueinander weiterhin eine Komplikation schaffen wird, von der hier zunächst abgesehen werden muß“ (Ber. d. d. chem Ges. 36, 2812).

Vorhandensein einer Doppelbindung an sich noch keineswegs die Additionsfähigkeit bedingt und daß einzig und allein das Dissoziationsvermögen das ausschlaggebende Moment dabei ist, so ist es selbstverständlich, daß auch jeder Körper, der keine Doppelbindungen besitzt, additionsfähig ist, sobald er durch Dissoziation in ein System, welches ungesättigte reaktionsfähige Teile enthält, übergeht. Fälle derartiger Additionen sind bekanntlich sehr zahlreich.

Die Vorgänge der langsamen Verbrennung werden, woran wir schon weiter oben erinnert haben, durch energetische Einflüsse beschleunigt, und die Schnelligkeit des Verlaufs derselben kann sich bis zu einer tumultuarischen steigern.

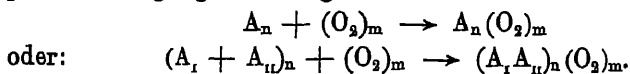
Außer durch diese Einflüsse wird die Schnelligkeit der Autoxydation auch durch die Verteilung der autoxydablen Stoffe, sowie durch die Gegenwart von Acceptoren geändert. Wir erinnern in ersterer Beziehung an die Kohlenstaubexplosionen, Zinkstaubexplosionen, an das Erglühen frisch reduzierten porösen Kupfers, an die pyrophoren Eigenschaften fein verteilten Eisens und anderer Metalle, sowie fein verteilter Metallsulfide usw., an die verhältnismäßig schnelle Veränderung matter Silberflächen, frisch galvanisierter und nachträglich nicht polierter Gegenstände, die raschere Oxydation des Terpentinöls und anderer ätherischer Öle in Dampfform (Aktivierung der Luft). Die Wirkung der Gegenwart eines Acceptors auf die Schnelligkeit des Oxydationsverlaufs zeigt sich bei der Autoxydation des Terpentinöls, des Petroleums usw. in Gegenwart von Metallen, wie z. B. Natrium und Blei, bei der Oxydation des Natriumsulfits in Gegenwart von arseniger Säure, des Petroleums in Gegenwart von Natronlauge.

Auch beschleunigende Wirkungen, bei welchen das primär gebildete Peroxyd sich nur zu einem anderen, sekundären Peroxyd oder Hydrat bzw. Wasserstoffperoxyd umsetzt, sind bekannt. Wir erinnern an die Autoxydation des Terpentinöls bei Gegenwart von Wasser.

In allen Fällen der direkten Autoxydation verläuft aber der primäre Vorgang nach folgenden schematischen Gleichungen:

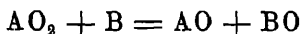
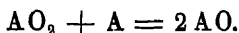
$$A_n + (O_2)_m \longrightarrow A_n(O_2)_m$$

oder:

$$(A_I + A_{II})_n + (O_2)_m \longrightarrow (A_I A_{II})_n (O_2)_m.$$

In den meisten Fällen tritt das primäre Produkt gar nicht oder nur in kleinen Restteilen auf, weil die primär gebildeten Moloxyde durch die schon oben erwähnten sekundären Wirkungen der Peroxyde auf die Acceptoren (B) oder auf den Autoxydator (A) selbst wieder verschwinden, zumeist nach dem folgenden Schema:

$$AO_2 + B = AO + BO$$

oder:

$$AO_2 + A = 2\,AO.$$

Der schon früher von uns ausgesprochene Satz behält seine Gültigkeit: „Es hängt nur von der relativen Geschwindigkeit des Verlaufes der beiden Reaktionen ab, ob man das Superoxyd beobachten kann oder nicht. Verläuft der primäre Prozeß (Superoxydbildung) rascher als der sekundäre (weitere Oxydationswirkungen), so wird man das Superoxyd wahrnehmen, im anderen Falle entgeht das rasch wieder verschwindende Superoxyd unserer Beobachtung."

Metalle.

Ein Beispiel direkter Moloxydbildung, gegen welches kaum ernste Einwendungen erhoben werden dürften, ist die von Erdmann und Köthner[1]) beobachtete Tatsache, daß bei der Verbrennung des Rubidiums in der Luft quantitativ Rubidiumperoxyd entsteht. Hier bleibt das primär gebildete, relativ beständige Moloxyd in der ursprünglichen Form bestehen.

Ähnlich verhalten sich Natrium und Kalium. Sie bilden ebenfalls zunächst Moloxyde, welche sich aber teilweise mit Metall unter Bildung des gewöhnlichen Oxydes umsetzen, eine Reaktion, die schon lange bekannt ist.

Die Bildung dieser Peroxyde erfolgt in Abwesenheit von Wasser, und in ähnlicher Weise muß die direkte Oxydation aller Metalle in trockenem Zustande aufgefaßt werden. Auch beim Verbrennen von Magnesium[2]) läßt sich Superoxyd nachweisen. Längst bekannt ist ferner, daß die durch Verbrennen von Blei erzeugte Bleiglätte superoxydhaltig ist.

[1]) Lieb. Ann. **294**, 66.
[2]) C. Engler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1111.

Auf den ersten Blick hat es den Anschein, als ob die Metalle in absolut trockenem Zustande nicht oxydabel seien. Dies ist aber zweifellos nicht der Fall, wie die leichte Oxydierbarkeit, ja sogar das pyrophorische Verhalten fein verteilter Metalle beweist Daß die Metalle blanke Oberfläche zeigen und dabei trotzdem schon, wenn auch nur in minimalen Mengen oberflächlich mit einer dünnen Oxydhaut bedeckt sein können, folgt aus der Beobachtung Traubes[1]), nach welcher metallglänzendes granuliertes Zink trotzdem einen ziemlich reichlichen Überzug von Zinkkarbonat besaß. Das gleiche findet aber auch bei Vorhandensein einer dünnen Superoxydschicht statt. Auch in der Galvanoplastik ist bekannt, daß aus der blanken Oberfläche eines Metalls noch nicht auf die wirklich metallische Beschaffenheit der Oberfläche bzw. völlige Abwesenheit einer dünnen Oxydschicht geschlossen werden darf. Diese dünnen Überzüge schutzen mechanisch gleich einem minimalen Lacküberzug das Metall vor weiterer Einwirkung des Sauerstoffs. Bei dem brennenden bzw. geschmolzenen Metall liegen diese Verhältnisse nur mechanisch wesentlich anders, weshalb hierbei der Oxydationsvorgang sich fortsetzen kann. Daß bei hohen Temperaturen, bei denen der Sauerstoff in Atome gespalten ist und daher atomistisch zur Wirkung kommen kann, die gewöhnlichen Oxyde auch als primäre Produkte auftreten, darf als selbstverständlich angesehen werden.

Wasserstoff.

An Wasserstoff in atomistischem Zustande, sei er durch hohe Temperatur gebildet oder Kathodenwasserstoff[2]) oder bei bestimmten Reaktionen in statu nascendi erzeugt. auch an ionisierten Wasserstoff addiert sich der Sauerstoff ebenfalls molekular unter Bildung von Wasserstoffperoxyd. Wir besitzen darin sonach ein vollständiges Analogon zu der direkten Bildung von Peroxyden aus Alkalimetallen.

Die Beobachtung, daß dauernde schwache galvanische Ströme

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges 16, 128.
[2]) Siehe darüber Traube, ibid. 19, 1111.

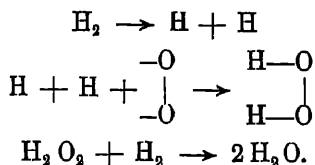
ohne Wasserzersetzung vorhanden sein können, wenn in der Flüssigkeit neutraler Sauerstoff gelöst ist, hat H. v. Helmholtz[1]) schon im Jahre 1873 gemacht. Das Verdienst, die Bildung von Wasserstoffperoxyd aus Kathodenwasserstoff beobachtet und auf die Reduktion des molekularen Sauerstoffs zurückgeführt zu haben, gebührt Moritz Traube. Dagegen hat, entgegen der Angabe von Bornemann[2]), die Bildung von Wasserstoffperoxyd bei Konvektionsströmen zuerst Richarz[3]) angenommen und experimentell nachgewiesen[4]).

Bei der Verbrennung des molekularen Wasserstoffs findet zunächst eine Dissoziation des Wasserstoffmoleküls in Atome statt, welche dann mit molekularem Sauerstoff Wasserstoffperoxyd als primäres Produkt bilden. Verhütet man die weitere Umsetzung desselben z. B. durch Abkühlung der Flamme, so läßt es sich in den Verbrennungsprodukten isolieren und nachweisen[5]).

Die Bildung des Wassers beim Verbrennen von Wasserstoff erfolgt also in folgenden Phasen:

$$H_2 \rightarrow H + H$$

$$H + H + \begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} H-O \\ | \\ H-O \end{matrix}$$

$$H_2O_2 + H_2 \rightarrow 2\,H_2O.$$

Selbstverständlich ist in den heißen Teilen der Flamme, sofern dort atomistischer Sauerstoff gebildet wird, auch eine direkte Vereinigung von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen zu Wasser nicht ausgeschlossen.

Palladiumwasserstoff.

Die Einwirkung des molekularen Sauerstoffs auf Palladiumwasserstoff bildet einen analogen Fall der Autoxydation der einwertigen Metalle Rubidium, Kalium usw., sowie insbesondere metall-

[1]) Pogg. Ann. 150, 483. Wied. Ann. 11 737, (1880).
[2]) Bornemann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 34, 1.
[3]) Sitzungsber. d. physikal. Ges. Berlin, 24. Juni 1887. Siehe auch Zeitschr. f. anorg. Chem. 37, 78.
[4]) H. Meidinger hat zuerst das Wasserstoffperoxyd bei der Elektrolyse des Wassers nachgewiesen (Pogg. Ann. 108, 602).
[5]) C. Engler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 1109.

organischer Verbindungen (S. 57), bei welch letzteren Metall und Alkyl sich an den molekularen Sauerstoff anlagern und so ein gemischtes Peroxyd bilden. In gleicher Weise wie jene lagern Palladium und Wasserstoff, gleichgültig, ob man den Palladiumwasserstoff nach Mond, Ramsay und Schields[1]) als chemische Verbindung oder nach Hoitsema[2]), Bose[3]) und anderen als eine Legierung oder Lösung ansehen will, sich mit molekularem Sauerstoff zu einem Palladiumhydroperoxyd zusammen. Mit dieser Auffassung verträgt sich vollständig die von Hoppe-Seyler[4]) gegenüber Traube (welcher Bildung von Wasserstoffperoxyd annahm) hervorgehobene Beobachtung Baumanns[5]), daß bei der Autoxydation von Palladiumwasserstoff Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydiert und Indigo erheblich energischer entfärbt werde, als dies mit Wasserstoffperoxyd allein möglich wäre. Auch die von Bach[6]) mitgeteilte Tatsache, daß das Wasser, welches mit Palladiumwasserstoff und Luft geschüttelt wurde, von Palladiumwasserstoff abgegossen, mit Indigo versetzt, diesen schneller entfärbt als eine Wasserstoffperoxydlösung, die gleich viel Permanganat reduziert, läßt sich durch die Annahme eines in dem Wasser in kleinen Mengen gelösten, bei der Autoxydation gebildeten Palladiumhydroperoxydes erklären. Es ist also die Annahme von Bach eines aktiveren Wasserstofftetroxydes in dem mit Palladiumwasserstoff und Luft geschüttelten Wasser nicht erforderlich. Die Richtigkeit einer solchen Annahme ist auch schon von v. Baeyer und Villiger[7]) bezweifelt worden. Auch Clover[8]) kommt auf Grund seiner Versuche zu dem Schluß, daß für die Existenz eines Wasserstofftetroxyds bis jetzt kein Beweis vorliege. Daß in

[1]) Proc. R. Soc. 62, 290. Zeitschr. f. anorg. Chem. 16, 325 Chem. Centralbl. 1898, I, 553 u. 1159; siehe auch Schields, Pharm Journ. 1898, S. 281.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 1. Chem. Centralbl. 1895, II, S. 154; 1897, I, S. 280.

[3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 34, 701.

[4]) Zeitschr. f physiol. Chem. 2, 22. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1551.

[5]) Zeitschr. f. physiol Chem. 5, 244.

[6]) Monit. scientif. 1897, S. 490.

[7]) Ber. d deutsch. chem. Ges. 33, 2488.

[8]) Amer. chem. Journ. 29, 463. Chem. Centralbl. 1903, I, 1290

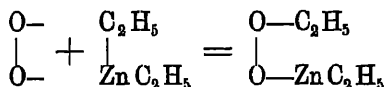
dem mit Palladiumwasserstoff und Luft behandelten Wasser sich in der Tat geringe Mengen Palladium finden, hat bereits Traube[1]) beobachtet.

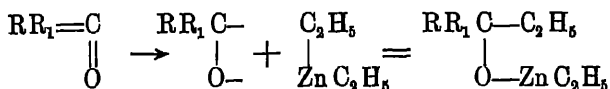
Es darf als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden, daß auch andere Metallhydrüre, so z. B. auch die neuerdings von Moissan[2]) untersuchten, sich analog verhalten

Metallalkyle. Zinkäthyl usw.

Die Zinkalkyle gehören den metallorganischen Verbindungen an, welche sehr leicht zerfallen, was sich in deutlicher Weise beim Erwärmen z. B. der Doppelverbindung von Zinkäthyl und Natriumäthyl $[C_2H_5Na(C_2H_5)_2Zn]$ zeigt, wobei die Metalle Zink und Natrium als solche ausgeschieden werden. Auch Quecksilberäthyl und Quecksilberäthyljodid dissoziieren unter dem Einfluß von Wärme oder Sonnenlicht in ähnlicher Weise. Dieselbe Eigenschaft zeigt sich wieder in der bekannten Addition von Zinkalkylen an Aldehyde, Ketone[3]) usw.

In gleicher Weise verläuft der Additionsprozeß offenbar bei der Einwirkung von freiem Sauerstoff auf das Zinkäthyl, wobei Victor Meyer und Demuth[4]) die Bildung eines Peroxydes annehmen. Folgende Gleichung bringt den Vorgang zum Ausdruck:

$$\begin{matrix} O- \\ | \\ O- \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ Zn\,C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} O-C_2H_5 \\ | \\ O-Zn\,C_2H_5 \end{matrix}$$

also analog der Reaktion von Zinkäthyl mit Aldehyden und Ketonen:

$$\begin{matrix} RR_1{=}C \\ \| \\ O \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} RR_1C- \\ | \\ O- \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ Zn\,C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} RR_1C-C_2H_5 \\ | \\ O-Zn\,C_2H_5 \end{matrix}$$

wobei RR_1CO Aldehyd oder Keton bedeutet.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 1510.

[2]) Compt. rend. 134, 18; 136, 587. Chem. Centralbl. 1902, I, 397; 1903, I, 863.

[3]) Siehe auch die von E. Bamberger und M. Tichwinsky (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 4179) neuerdings konstatierte interessante Einwirkung von Zinkäthyl auf Diazobenzolchlorid.

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 394.

Ganz analog scheint sich das Zinkmethyl und werden sich wahrscheinlich alle additionsfähigen metallorganischen Verbindungen verhalten[1]).

Zugleich liegt hier wieder ein weiterer Fall des ausgesprochenen ungesättigten Charakters bei der Wirkung des molekularen Sauerstoffs, sowie ferner ein Analogiefall bei der Wirkung des freien Sauerstoffs auf Metallwasserstoffverbindungen, wie z. B. Palladiumwasserstoff vor. Im Grunde genommen gehören somit die Prozesse der Autoxydation der Metallalkyle und Metallhydrüre demselben Schema an wie die der Autoxydation der Alkalimetalle.

Schwefel.

Der Schwefel ist bekanntlich ein sehr reaktionsfähiger Körper. Schon bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt er sich in feuchtem Zustande mit Sauerstoff nach Pollacci[2]) langsam zu Schwefelsäure, nach Moissan,[3]) auch in trockenem Zustande zu schwefliger Säure, und Hempel[4]) weist experimentell nach, daß er unter einem Druck von 40 bis 50 Atmosphären mit Sauerstoff je ungefähr zur Hälfte unter Bildung von Schwefeltrioxyd und schwefliger Säure verbrennt. Heumann[5]) endlich macht auf die interessante Tatsache aufmerksam, daß der Schwefel bei etwa 200° an der Luft eine dem Phosphor ähnliche Phosphoreszenzerscheinung zeigt und dabei einen ozonartigen Geruch verbreitet.

Alle diese Tatsachen: die Bildung von Schwefeltrioxyd und von Schwefelsäure, sowie das Phosphoreszieren mit Auftreten von Ozongeruch weisen deutlich darauf hin, daß auch im vorliegenden Falle eine Autoxydation unter Peroxydbildung vor sich gehen muß.

Mit Ausnahme einiger Versuche von Ewan[6]) über die Re-

[1]) Sauerstoffaktivierende Wirkungen durch Organomagnesiumverbindungen liegen in dem Befund von F. Bodroux vor. Letzterer fand, daß bei der Autoxydation der Organomagnesiumverbindungen in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen sich Phenole bilden (Compt. rend. **136**, 158, Chem. Centralbl. 1903, I, 508).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1198.

[3]) Compt. rend. **137**, 547. Chem. Centralbl. 1903, II, 1103.

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1456.

[5]) Ibid. **16**, 139.

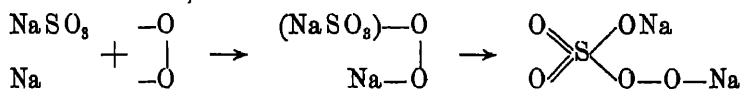
[6]) Zeitschr. f. physik. Chem. **16**, 330.

aktionsgeschwindigkeit, mit welcher die Sauerstoffaufnahme im Verhältnis zum Druck vonstatten geht, die aber zu keinem positiven Ergebnis geführt haben, sowie der vorher erwähnten Beobachtung Moissans sind in neuester Zeit speziellere Versuche über den Reaktionsverlauf bei der Autoxydation des Schwefels nicht ausgeführt. Der Mechanismus des ganzen Vorganges harrt deshalb vorerst noch der Aufklärung.

Natriumsulfit (Na_2SO_3).

Schon lange ist bekannt, daß Salze der schwefligen Säure an der Luft Sauerstoff aufnehmen und dabei Sulfate bilden, auch weiß man schon geraume Zeit, daß durch Sulfite der Sauerstoff der Luft auf viele Körper übertragen werden kann. Jorissen[1]) stellte fest, daß, wenn man Natriumsulfit bei Gegenwart von Natriumarsenit in wässeriger Lösung, am besten bei 40 bis 45° und mit überschüssigem Alkali, der Luft aussetzt, jenes gerade so viel Sauerstoff selbst aufnimmt, als es an das Natriumarsenit überträgt. Auch in zahlreichen anderen Fällen hat man die gleiche aktivierende Wirkung des Natriumsulfits erkannt. So wird in neuester Zeit durch das D. R.-P. Nr. 130629 dieses Verhalten desselben zur Oxydation des Indols mittels Luftsauerstoff zu Indigo verwendet, sowie durch das D. R.-P. Nr. 140541 dieselbe Eigenschaft des Natriumsulfits zur Entwickelung von Schwefelfarbstoffen auf der Faser benutzt.

Zieht man in Betracht, daß Natriumsulfit auf ungesättigte Verbindungen, wie z. B. Aldehyde, Äthylenverbindungen usw., in der Weise wirkt, daß es sich unter Aufspaltung in Na und $NaSO_3$ an die ungesättigten Verbindungen anlagert, so ergibt sich von selbst, daß auch bei der Addition an Sauerstoff der analoge Prozeß stattfindet, also:

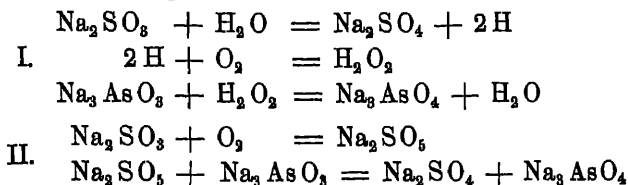
$$\begin{matrix} NaSO_3 \\ Na \end{matrix} + \begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} (NaSO_3)-O \\ | \\ Na-O \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\!\begin{matrix} ONa \\ O-O-Na \end{matrix}$$

Diese Verbindung, die mit den Salzen der Caroschen Säure identisch sein muß, wirkt entsprechend der Eigenschaft dieser

[1]) Zeitschr. f. physik Chem. 23, 667 (1897).

Säure auf anwesende oxydable Stoffe, sei dies Natriumsulfit selbst oder seien es andere Stoffe, wie arsenige Säure, Indol, Schwefelfarbstoffe usw., unter Abgabe eines Atoms Sauerstoff und Bildung von Natriumsulfat oxydierend.

Von den durch Bodländer[1]) für diese Vorgänge als möglich hingestellten Erklärungen:

$$\text{I.}\quad \begin{aligned} Na_2SO_3 + H_2O &= Na_2SO_4 + 2H \\ 2H + O_2 &= H_2O_2 \\ Na_3AsO_3 + H_2O_2 &= Na_3AsO_4 + H_2O \end{aligned}$$

$$\text{II.}\quad \begin{aligned} Na_2SO_3 + O_2 &= Na_2SO_5 \\ Na_2SO_5 + Na_3AsO_3 &= Na_2SO_4 + Na_3AsO_4 \end{aligned}$$

halten wir also unter Berücksichtigung des allgemeinen additionellen Verhaltens des Natriumsulfits, sowie der dabei sich abspielenden Dissoziationsvorgänge die zweite für die richtige.

Phosphor.

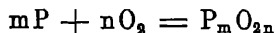
Ebenso wie die Alkalimetalle Sauerstoff direkt addieren, scheint dies auch beim Phosphor der Fall zu sein.

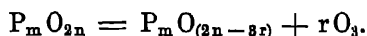
Schönbein hat zuerst beobachtet, daß bei langsamer Oxydation des Phosphors Ozon entsteht. Dabei hat er festgestellt, daß auf 1 At. oxydierten Phosphor 0,6 At. Sauerstoff aktiviert werden[2]). Er bestimmte den aktiven Sauerstoff durch Entfärbung von Indigo. Zu einem ähnlichen Ergebnis kam in neuerer Zeit van't Hoff[3]), welcher 0,43 bis 0,6 At. aktivierten Sauerstoff auf 1 At. Phosphor feststellte. Jorissen[4]) nimmt, in Übereinstimmung mit den Resultaten van't Hoffs, bei diesem Prozeß die primäre Bildung der Verbindung P_2O an, wobei ein anderes Atom Sauerstoff aktiviert wird.

Auf die dabei in Betracht kommenden energetischen Vorgänge machen besonders Bodländer[5]) und Ostwald[6]) auf-

[1]) „Über langsame Verbrennung" S. 478.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 55, 11 (1852)
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 413.
[4]) Inaug.-Diss. (1896), S. 4.
[5]) a. a. O., S. 480.
[6]) Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 248.

merksam, und der letztere führt den Bildungsvorgang auf die primäre Erzeugung einer sauerstoffbeladenen Verbindung

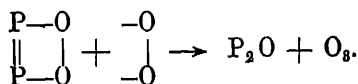
$$mP + nO_2 = P_mO_{2n}$$

zurück, welche dann sofort nach ihrer Bildung im zweiten Stadium zerfällt in

$$P_mO_{2n} = P_mO_{(2n-3r)} + rO_3.$$

Wesentlich ist dabei, daß bei der Bildung und Umsetzung von P_mO_{2n} so viel Energie zur Verfügung gestellt werden muß, als das höhere Potential des Ozons verlangt.

Wir definieren jetzt unter Zugrundelegung unserer allgemeinen Ansichten über die Autoxydation und Aktivierung des Sauerstoffs den Prozeß der Bildung des Ozons dahin, daß entsprechend der Annahme Bodländers[1]) primär ein Peroxyd, etwa

$$\begin{array}{l} P\!-\!O \\ \| \quad | \\ P\!-\!O \end{array}$$

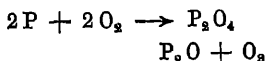
entsteht, welches wie alle Moloxyde den Sauerstoff hälftig an Acceptoren abgeben, Indigo und andere Stoffe[2]) oxydieren, mit Wasser Wasserstoffperoxyd bilden kann. Bei der Ozonbildung ist der molekulare Sauerstoff selbst der Acceptor:

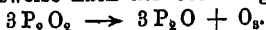
$$\begin{array}{l} P\!-\!O \\ \| \quad | \\ P\!-\!O \end{array} + \begin{array}{l} -O \\ \ \ | \\ -O \end{array} \longrightarrow P_2O + O_3.$$

Insofern weichen wir vielleicht etwas von dem Ostwaldschen Schema ab, mit dem unsere Annahme jedoch in der Hauptsache, insbesondere dem energetischen Vorgang völlig übereinstimmt[3]).

[1]) a. a. O., S. 479.

[2]) Stich, Pharm. Ztg. 48, 304. Chem. Centralbl. 1903, I, S. 1117.

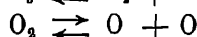
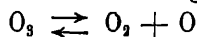
[3]) Die von Baur (Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 15, 59) angegebene Reaktionsgleichung

$$2P + 2O_2 \longrightarrow P_2O_4$$
$$P_2O + O_3$$

entspricht insofern nicht den Tatsachen, als dabei die Aktivierung von 3 Sauerstoffatomen durch 2 At. Phosphor angenommen wird, während van 't Hoff in Übereinstimmung mit Schönbein feststellte, daß auf 2 At. Phosphor nur 1 At. Sauerstoff aktiviert wird. Hierzu bemerken wir noch, daß a priori allerdings die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß die Bildung des Ozons ohne Hinzutritt von freiem Sauerstoff, also aus einem Phosphorperoxyd allein sich vollziehen kann. Unter Berücksichtigung des Befundes von van 't Hoff beispielsweise nach der Gleichung:

$$3P_2O_2 \longrightarrow 3P_2O + O_3.$$

Im übrigen bedarf der Prozeß der Autoxydation des Phosphors, bei welchem in Gegenwart von Wasser neben dem Ozon auch noch Wasserstoffperoxyd und andere Oxydationsprodukte entstehen, zu seiner völligen Aufklarung eines weiteren Studiums.

Autoxydation von Sauerstoffatomen. Ozonbildung[1]).

Die Bildung des Ozons ist nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse dadurch bedingt, daß sich molekularer Sauerstoff an Einzelsauerstoffatome anlagert, also durch Oxydation des atomistischen Sauerstoffs durch molekularen. Dieser Vorgang wurde in neuester Zeit von Gräfenberg[2]), Luther[3]), Brand[4]), sowie von Nernst[5]) näher studiert und die dabei in Betracht kommenden energetischen Wirkungen eingehend erörtert. Für Bildung und Zerfall des Ozons führt Nernst folgende Gleichgewichte an:

$$O_3 \rightleftarrows O_2 + O$$
$$O_2 \rightleftarrows O + O$$

wobei nach seinen Rechnungen 10^{20}mal mehr Ozon in molekularen Sauerstoff zerfallen ist, als von letzterem in atomistischen. Die Sauerstoffatome können dabei geliefert werden bei Entladung der Elektrizität in ihren verschiedenen Formen: wie Funken, dunkle elektrische Entladungen, Kathodenstrahlen, Radiumstrahlen, sehr hohe Temperatur[6]) usw., durch Spaltung des molekularen Sauerstoffs oder auch, wie z. B. bei der Autoxydation des Phosphors angegeben, von Sauerstoffatome leicht abgebenden Verbindungen. Von der Leichtigkeit der Abgabe einzelner Sauerstoffatome wird es abhängen, ob die Ozonbildung in diesen Fallen schon bei gewöhnlicher oder erst bei höherer Temperatur erfolgt[7]).

[1]) Über die Bildung des Ozons durch Phosphor siehe das vorhergehende Kapitel.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 297.

[3]) Ibid. 8, 645. Luther u. Inglis, Zeitschr. f. physik. Chem. **43**, 203.

[4]) Ann. d. Phys. (4), 9, 468. Chem. Centralbl. 1902, II, S. 978.

[5]) Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 891.

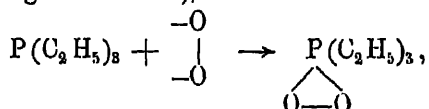
[6]) Zenghelis, Elektrochem. Zeitschr. 10, 109; Chem. Centralbl. **1903**, II, 649.

[7]) Siehe über Ozonbildung durch Elektrizität auch Warburg, Verh. d. deutsch. physik. Ges. 1903, V, S. 382, Sitzber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1903, S 1101, sowie R. Schenck, ibid. 1904, II, S. 37.

Die bei der Autoxydation „primär gebildeten Peroxyde des Phosphors und des Benzaldehyds, ferner die bei der Elektrolyse schwefelsäurehaltigen Wassers gebildete Carosche Säure u. a. m. geben ihre mit der nötigen Energie beladenen Sauerstoffatome an den molekularen Sauerstoff unter Ozonbildung ab, ähnlich auch ist der Verlauf beim Eintragen des Baryumperoxydes in Schwefelsäure, während nach den Versuchen von Brunck[1]) Mangansuperoxyd und andere Oxyde erhitzt werden müssen.

Triäthylphosphin.

Als ein Beispiel der autoxydierenden Wirkung metalloidorganischer Verbindungen führen wir das Triäthylphosphin an. Dasselbe sättigt sich mit molekularem Sauerstoff[2]) schon in der Kälte sehr rasch ab, indem es dabei eine Verbindung von äußerst geringer Beständigkeit bildet[3]),

$$P(C_2H_5)_3 + \begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} P(C_2H_5)_3, \\ \diagup \diagdown \\ O—O \end{matrix}$$

welche infolge der leichten hälftigen Abgabe ihres Sauerstoffs an oxydable Körper, z. B. Triäthylphosphin selbst, bei der Autoxydation fast momentan verschwindet. Es gelingt deshalb der Nachweis von Peroxyd bei Autoxydation des Triäthylphosphins erst ganz am Ende der Reaktion, d. h. also erst dann, wenn durch die vorausgehende Oxydation des gesamten Triäthylphosphins der sekundäre Vorgang ausgeschlossen ist. Ebenso dürften sich die analogen Alkylverbindungen des Arsen's und Antimons verhalten, die bekanntlich an der Luft ebenfalls begierig molekularen Sauerstoff addieren.

Sekundäre Vorgänge. Das durch Addition von molekularem Sauerstoff an Triäthylphosphin gebildete Peroxyd gibt seinen Sauerstoff hälftig ungemein rasch an Acceptoren ab. Als solche wirken entweder Triäthylphosphin oder auch andere oxydable Substanzen (Indigo usw.).

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 229.
[2]) Engler und Wild, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 1672.
[3]) Engler und Weissberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 3056.

Als Hauptprodukt der Reaktion im ersteren Falle entsteht bei gewöhnlicher Temperatur nach Cahours und A. W. Hofmann[1]) Triäthylphosphinoxyd, wie wir annehmen nach der Gleichung:

$$\underset{\underset{O-O}{\wedge}}{P(C_2H_5)_3} + P(C_2H_5)_3 = 2\,\underset{\underset{O}{\|}}{P(C_2H_5)_3}$$

Jorrissen[2]) fand, daß der bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommene Sauerstoff mehr als 1 At. beträgt, also mehr als zur Bildung des Triäthylphosphinoxydes erforderlich ist, und aus neueren Untersuchungen[3]) geht hervor, daß das Triäthylphosphin in der Kälte gegen 2 At. Sauerstoff aufzunehmen imstande ist. Dabei bilden sich höhere Oxydationsprodukte des Triäthylphosphins, Diäthylphosphinsäuremonäthylester und Athylphosphinsäurediäthylester, die man sich als entstanden denken kann durch die oxydierende Wirkung des primaren Peroxydes auf Triäthylphosphin bzw. Triäthylphosphinoxyd, oder aber durch eine innermolekulare Umlagerung des Peroxydes in den isomeren Monäthylester.

In derselben Weise verlauft die Reaktion in Gegenwart eines anderen Acceptors als Triäthylphosphin selbst. So wies Jorissen[4]) nach, daß bei Anwendung von Indigolösung als Acceptor gerade so viel Sauerstoff an Indigo abgegeben, als vom Triäthylphosphin selbst aufgenommen wird.

Bei Anwesenheit von Wasser[5]) ist die Sauerstoffabsorption durch Triäthylphosphin eine langsamere, weshalb dabei nur die Hälfte, also 1 At. Sauerstoff pro Molekül Phosphin aufgenommen wird, was bei der leichten Sauerstoffübertragung auf das Triäthylphosphin selbst nicht auffallen kann.

Hier zeigt sich also deutlich, worauf wir schon weiter oben (S. 53) hingewiesen haben, daß in Fällen, in denen die Sauerstoffübertragung rascher verläuft als die Peroxydbildung durch Sauerstoffaufnahme, diese Peroxydbildung unserer Wahrnehmung ent-

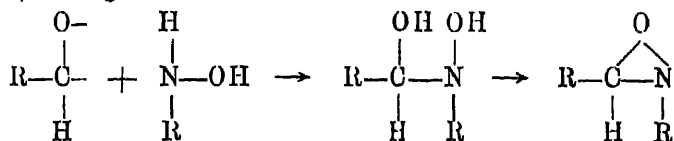
[1]) Lieb. Ann. 104, 18, Suppl. 1, 11.
[2]) Zeitschr f. physik. Chem. 22, 38.
[3]) Engler u. Wild, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 1669; Engler u. Weissberg, ibid. 31, 3055.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 44.
[5]) Jorissen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1709.

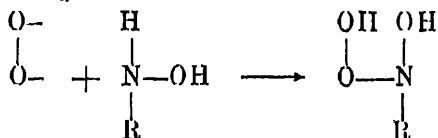
geht und man den Eindruck einer einfachen atomistischen Sauerstoffaufnahme erhält.

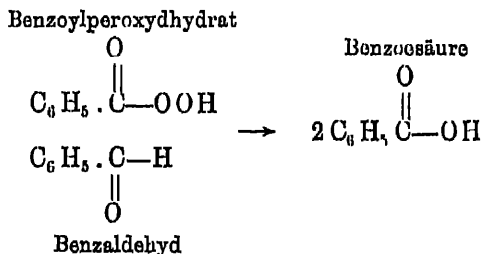
Das **Kakodyl**, welches an der Luft sich entzündet und bei mäßigem Luftzutritt Kakodyloxyd bildet, dürfte sich bei näherer Untersuchung als analog dem Triäthylphosphin erweisen.

Phenylhydroxylamin.

Bekanntlich addieren sich die Arylhydroxylamine an ungesättigte Verbindungen, wie z. B. an Benzaldehyd oder an Nitrosobenzol, in folgender Weise:

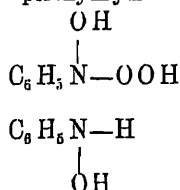
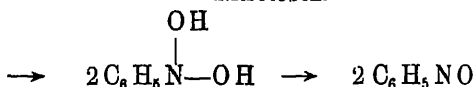
$$\begin{array}{c} O- \\ | \\ R-C- \\ | \\ H \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ N-OH \\ | \\ R \end{array} \rightarrow \begin{array}{cc} OH & OH \\ | & | \\ R-C & -N \\ | & | \\ H & R \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} O \\ \diagup\;\diagdown \\ R-C-N \\ |\quad\;| \\ H\quad R \end{array}$$

In analoger Weise nehmen wir ihre Addition an molekularen Sauerstoff an und drücken den primären Vorgang der Autoxydation derselben durch folgendes Schema aus:

$$\begin{array}{c} O- \\ | \\ O- \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ N-OH \\ | \\ R \end{array} \longrightarrow \begin{array}{cc} OH & OH \\ | & | \\ O & -N \\ & | \\ & R \end{array}$$

Dieses primäre Produkt wird sich in neutraler (Benzol-) Lösung, worin die Autoxydation langsamer und in Gegenwart eines Überschusses von Phenylhydroxylamin verläuft, in analoger Weise wie bei der von v. **Baeyer**[1]) aufgefundenen Bildung der Benzoesäure bei der Einwirkung von Benzoylperoxydhydrat auf Benzaldehyd, d. h.

$$\begin{array}{c} \text{Benzoylperoxydhydrat} \\ O \\ \| \\ C_6H_5\,.\,C-OOH \\ \\ C_6H_5\,.\,C-H \\ \| \\ O \\ \text{Benzaldehyd} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{Benzoesäure} \\ O \\ \| \\ 2\,C_6H_5\,C-OH \end{array}$$

in entsprechender Weise umsetzen:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 1584.

Phenylhydroxylamin-peroxydhydrat

$$\begin{matrix} OH \\ | \\ C_6H_5N{-}OOH \\ C_6H_5N{-}H \\ | \\ OH \end{matrix} \longrightarrow 2\,C_6H_5\overset{\overset{OH}{|}}{N}{-}OH \longrightarrow 2\,C_6H_5NO$$

Phenylhydroxylamin — Nitrosobenzol

Das letztere setzt sich bekanntlich mit Phenylhydroxylamin in Azoxybenzol um.

Tatsächlich bildet sich, wie Bamberger[1]) gefunden hat, bei 60- bis 70stündigem Durchleiten von Sauerstoff durch eine trockne benzolische Lösung von β-Phenylhydroxylamin neben unerheblichen Mengen Peroxyd in der Hauptsache Azoxybenzol. Es verschwindet also auch, analog wie wir es beim Triäthylphosphin gefunden haben, das primäre Moloxyd infolge raschen Verlaufs der sekundären Reaktion gegenüber der primären bis auf Spuren.

In neutraler wässeriger Losung des Phenylhydroxylamin-peroxydhydrats wird fast ausschließlich die hydrolytische Spaltung desselben unter Bildung von Nitrosobenzol bzw. Azoxybenzol und Wasserstoffperoxyd zum Vorschein kommen.

Peroxydhydrat

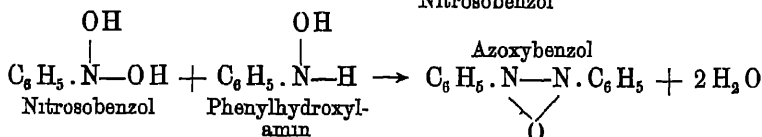
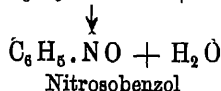
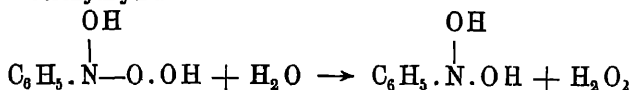
$$C_6H_5.\overset{\overset{OH}{|}}{N}{-}O.OH + H_2O \longrightarrow C_6H_5.\overset{\overset{OH}{|}}{N}.OH + H_2O_2$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_5.NO + H_2O$$

Nitrosobenzol

$$C_6H_5.\overset{\overset{OH}{|}}{N}{-}OH + C_6H_5.\overset{\overset{OH}{|}}{N}{-}H \longrightarrow C_6H_5.N\underset{O}{\diagdown\!\diagup}N.C_6H_5 + 2\,H_2O$$

Nitrosobenzol — Phenylhydroxylamin — Azoxybenzol

Selbstverständlich sind in der Lösung stets noch kleine Reste des nicht hydrolysierten Peroxydhydrates enthalten, auf welche unseres Erachtens auch die von Bamberger beobachtete energischere Wirkung auf Indigokarmin zurückzuführen ist.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 121, 36, 836.

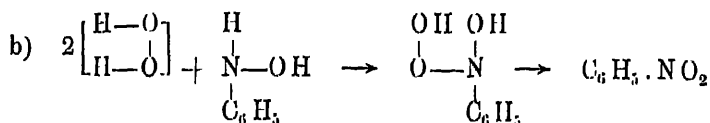
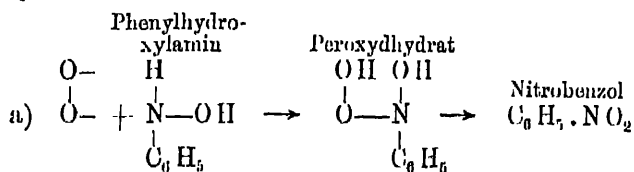
In alkalischer Lösung muß sich der Prozeß infolge von Anreicherung der Hydroxylionen und der dadurch begünstigten Wasserbildung in der Weise ändern, daß noch folgende Vorgänge der Nitrobenzolbildung möglich werden:

a) primär durch bloße Wasserabspaltung aus dem Peroxydhydrat,

b) durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Phenylhydroxylamin:

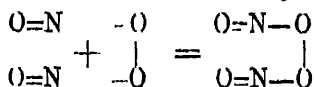
Phenylhydroxylamin — Peroxydhydrat — Nitrobenzol

$$\text{a)}\quad \begin{array}{c} O- \\ | \\ O- \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ N-OH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{cc} OH & OH \\ | & | \\ O- & N \\ & | \\ & C_6H_5 \end{array} \longrightarrow C_6H_5.NO_2$$

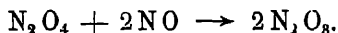
$$\text{b)}\quad 2\left[\begin{array}{c} H-O \\ \quad | \\ H-O \end{array}\right] + \begin{array}{c} H \\ | \\ N-OH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{cc} OH & OH \\ | & | \\ O- & N \\ & | \\ & C_6H_5 \end{array} \longrightarrow C_6H_5.NO_2$$

In der Tat stimmen auch diese Ableitungen vollständig mit den von Bamberger gefundenen Tatsachen der fast ausschließlichen Bildung von Azoxybenzol in neutraler Lösung, der Bildung von Nitrobenzol neben Azoxybenzol in alkalischer Lösung.

Stickoxyd.

Ein altbekanntes Beispiel der Sauerstoffaddition und im Anschluß hieran der Sauerstoffübertragung bildet das Stickoxyd. Bringt man dasselbe bei niederer Temperatur mit Sauerstoff zusammen, so addieren 2 Mol. desselben 1 Mol. Sauerstoff und es bildet sich Stickstofftetroxyd. Darin spiegelt sich die ungesättigte Natur dieses Körpers wieder, welche sich auch gegenüber zahlreichen anderen Stoffen zeigt. Der Vorgang läßt sich dahin interpretieren, daß sich zuerst ein Peroxyd bildet

$$\begin{array}{c} O=N \\ \\ O=N \end{array} + \begin{array}{c} -O \\ | \\ -O \end{array} = \begin{array}{c} O=N-O \\ \qquad | \\ O=N-O \end{array}$$

Dieser primäre Vorgang kommt aber nicht immer als solcher zum Vorschein. Bei höherer Temperatur und bei einem Überschuß

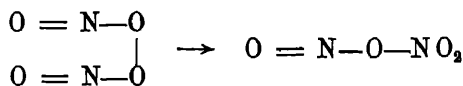
von Stickoxyd wirkt letzteres als Selbstacceptor, und ein Teil des primär gebildeten Stickstofftetroxyds gibt seinen peroxydartigen Sauerstoff hälftig an den Autoxydator Stickoxyd ab, der hier also die Rolle des Acceptors übernimmt. Der Vorgang vollzieht sich nach folgender Gleichung:

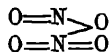
$$N_2O_4 + 2NO \rightarrow 2N_2O_3.$$

Unter bestimmten Bedingungen verschwindet das Produkt des primären Vorganges sogar vollständig, und es resultiert ausschließlich Stickstofftrioxyd, d. h. also der sekundäre Vorgang verläuft schneller als der primäre.

Aber auch an andere Acceptoren kann das primäre Peroxyd (Stickstofftetroxyd) seinen aktiven Sauerstoff übertragen, ja oftmals sogar wegen der leichten Reduzierbarkeit des hierbei resultierenden Stickstofftrioxydes den gesamten aufgenommenen Sauerstoff unter Regenerierung des Autoxydators Stickoxyd abgeben und auf diesem Wege analog anderen ungesättigten Körpern, wie Cerosalze, Kupfersalze, metallisches Platin usw., kontinuierlich sauerstoffübertragend wirken, ein Verhalten, welches im Bleikammerprozeß eine wichtige Rolle spielt und auf welches wir weiter unten bei Besprechung des Bleikammerprozesses (S. 157) zurückkommen.

Die stark oxydierenden Eigenschaften des Stickstofftetroxydes, durch welches z. B. Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydiert wird und Kalium unter Selbstentzündung verbrennt usw., bedürfen keiner besonderen Betonung.

Das Stickstofftetroxyd, welches seiner Entstehungsweise nach nur als Peroxyd (Moloxyd) aufgefaßt werden kann, erleidet nach seiner Bildung weiter keine Umlagerung [1]) im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} O = N-O \\ \qquad\quad | \\ O = N-O \end{array} \rightarrow O = N-O-NO_2$$

[1]) Eine unter besonderen Bedingungen eintretende Umlagerung in die unsymmetrische Form

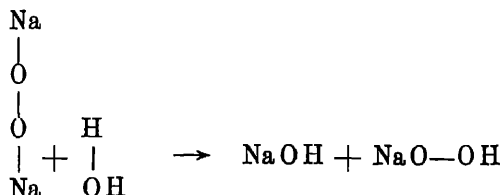
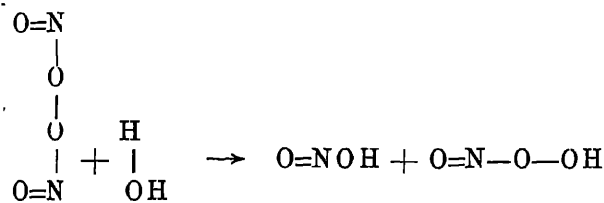
$$\begin{array}{l} O{=}N{>}O \\ O{=}N{=}O \end{array}$$

wäre kein Widerspruch gegenüber den bekannten Eigenschaften der Peroxyde, vielmehr nur ein Fall des Schemas IIIc, S. 42.

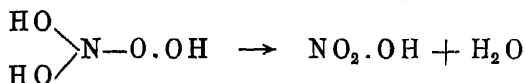
wie zumeist angenommen wird, denn die häufig auftretende unsymmetrische Wirkungsweise widerspricht in keiner Weise seiner symmetrischen Struktur. Seine Umsetzung mit Wasser oder Schwefelsäure ist nur ein vollständiges Analogon zu dem gleichen Berhalten anderer Moloxyde, z. B.:

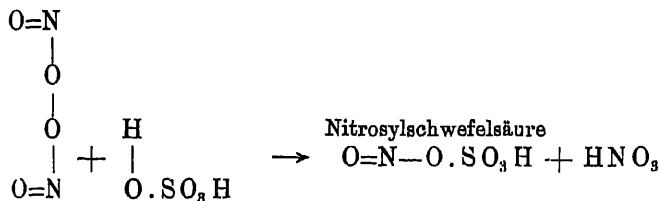
Natriumperoxyd

$$\begin{array}{l} \mathrm{Na} \\ | \\ \mathrm{O} \\ | \\ \mathrm{O} \\ | \\ \mathrm{Na} \end{array} + \begin{array}{l} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{OH} \end{array} \longrightarrow \mathrm{NaOH} + \mathrm{NaO{-}OH}$$

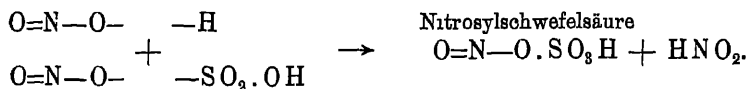
Stickstoffperoxyd

$$\begin{array}{l} \mathrm{O{=}N} \\ \quad | \\ \quad \mathrm{O} \\ \quad | \\ \quad \mathrm{O} \\ \quad | \\ \mathrm{O{=}N} \end{array} + \begin{array}{l} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{OH} \end{array} \longrightarrow \mathrm{O{=}NOH} + \mathrm{O{=}N{-}O{-}OH}$$

welch letzterer Körper unter den gegebenen Bedingungen der Reaktion, also in wässeriger Lösung hydrolysiert, sich sehr wahrscheinlich sofort in folgender Weise in Salpetersäure umsetzt[1]:

$$\begin{array}{l} \mathrm{HO} \diagdown \\ \mathrm{HO} \diagup \end{array} \mathrm{N{-}O.OH} \longrightarrow \mathrm{NO_2.OH} + \mathrm{H_2O}$$

Die Umsetzung mit konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure ergibt sich daher als analoge Reaktion:

$$\begin{array}{l} \mathrm{O{=}N} \\ \quad | \\ \quad \mathrm{O} \\ \quad | \\ \quad \mathrm{O} \\ \quad | \\ \mathrm{O{=}N} \end{array} + \begin{array}{l} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{O.SO_3H} \end{array} \longrightarrow \underset{\text{Nitrosylschwefelsäure}}{\mathrm{O{=}N{-}O.SO_3H}} + \mathrm{HNO_3}$$

[1]) Dies kann auch als eine Beckmannsche Umlagerung aufgefaßt werden.

Bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf Stickstofftetroxyd tritt naturgemäß das Bestreben des ungesättigten Komplexes, SO_3H, sich mit negativen Resten, im vorliegenden Fall mit dem Spaltstück O=N—O— abzusättigen, in den Vordergrund, weshalb die Reaktion hier auch in der Richtung der Bildung von Nitrosylschwefelsäure vor sich geht[1]:

$$\begin{matrix} O{=}N{-}O{-} \\ O{=}N{-}O{-} \end{matrix} + \begin{matrix} {-}H \\ {-}SO_2.OH \end{matrix} \rightarrow \overset{\text{Nitrosylschwefelsäure}}{O{=}N{-}O.SO_3H} + HNO_2.$$

Auch andere Umsetzungen des Stickstofftetroxyds, die im Widerspruch mit der symmetrischen Struktur dieser Verbindung zu stehen scheinen, lassen sich in einfacher Weise erklären unter Berücksichtigung der Peroxydnatur des Stickstofftetroxydes, sowie seiner Eigenschaft, in Form von Spaltstücken —O—N=O zu reagieren.

Für seine symmetrische Struktur spricht seine tatsächliche leichte Spaltbarkeit in gleiche NO_2-Reste und seine leichte Rückbildung aus denselben.

Kohle.

Gewisse Analogien in dem Verhalten zwischen feinverteilten Edelmetallen und feinverteilter Kohle in bezug auf die Aktivierung des Sauerstoffs machen es wahrscheinlich, daß auch die Kohle Autoxydationswirkungen zeigt.

Feinverteilte Kohle absorbiert Sauerstoff. Dies ist aber nicht bloß eine Verdichtung des Gases durch Oberflächenwirkung oder feste Lösung, sondern muß ebenfalls als eine mindestens lose chemische Bindung des Sauerstoffs durch den Kohlenstoff angesehen werden. Das Gas kann weder durch Evakuation noch auch durch Erhitzen als solches ausgetrieben werden, und wenn man schwach glüht, so entweicht nicht Sauerstoffgas, sondern Kohlensäure. Selbst beim Kochen sauerstoffgesättigter Kohle mit Wasser tritt nicht der Sauerstoff, sondern Kohlensäure aus. Dies

[1]) Diese Reaktion kann auch als besonderes Beispiel halftiger Übertragung von Peroxydsauerstoff, verursacht durch die spezifischen Dissoziationsverhältnisse des Stickstofftetroxydes, dienen.

zeigen deutlich die Versuche von Angus Smith[1]), teilweise auch von Reichardt[2]). Steinkohle und Braunkohle entwickeln nach Varrentrapp[3]) schon bei 180° Kohlensäure, Gartenerde sogar bei 12°. Von großem Interesse ist auch der neuerdings von H. Moissan[4]) erbrachte Nachweis, daß Bäckerkohle in trockenem oder feuchtem Sauerstoffgas bei 100° sehr langsam ohne Feuer verbrennt.

Gegen eine bloß kapillare Verdichtung des von Kohle absorbierten Sauerstoffgases spricht auch die stark oxydierende Wirkung einer mit Sauerstoff gesättigten Kohle, wobei nach Grace Calvert[5]) schweflige Säure und Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure, Phosphorwasserstoff zu Phosphorsäure, Methylalkohol zu Ameisensäure, Amylalkohol zu Valeriansäure, Äthylen, Propylen und Amylen zu Kohlensäure und Wasser oxydiert werden.

Glasenapp[6]) weist auf die oxydierende Wirkung der Kohle beim Reinigen des Spiritus hin. Er bemerkt dabei die Oxydation der Alkohole zu Aldehyden und Säuren und nimmt ebenfalls lose chemische Bindung des Sauerstoffs in der Kohle an.

Ob hierbei der Kohlenstoff den aufgenommenen Sauerstoff jeweils wieder ganz abgibt, sich also im Sinne feinverteilter Edelmetalle regeneriert, oder ob der aufgenommene Sauerstoff, wie z. B. beim aktiven Terpentinöl, nur teilweise abgegeben, der andere Teil zur vollständigen Oxydation eines Teiles des Kohlenstoffs verwendet wird, ist noch nicht sicher festgestellt. Die Wahrnehmung, daß die Kohle den aufgenommenen Sauerstoff schon bei schwachem Erwärmen, z. B. in kochendem Wasser, als Kohlensaure abgibt, und daß sie schon bei 100° langsam verbrennt, spricht mehr für letztere Wirkungsweise.

Jedenfalls haben wir in der feinverteilten Kohle einen ausgesprochenen Sauerstoffüberträger, in welchem der Sauerstoff wahr-

[1]) Ann. d. Chem., Suppl. 2, 262.
[2]) Chem. Centralbl. 1866, S. 753.
[3]) Dingl. polyt. Journ. 175, 156, 178, 379.
[4]) Compt. rend. 135, 921. Chem. Centralbl. 1903, 1, 126.
[5]) Chem. Centralbl. 1867, S. 828, aus Journ. Chem. Soc. V, 5, 293.
[6]) Chem.-Ztg 1898, S 829.

scheinlich zunächst superoxydartig gebunden ist, so daß vielleicht auch in der gewöhnlichen Leuchtflamme eine entsprechende Wirkungsweise bei dem darin feinverteilten Kohlenstoff, dem Ruß, angenommen werden darf.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Sämtliche ungesättigten Kohlenwasserstoffe teilen mit ihrer Additionsfähigkeit gegenüber anderen Körpern auch die Eigenschaft, molekularen Sauerstoff zu addieren. Die Bedingungen, wie Wärme-, Lichtwirkungen usw., unter denen die verschiedenen Kohlenwasserstoffe diese Additionsfähigkeit zeigen, sind gerade wie bei den übrigen Additionsreaktionen nur eine Funktion ihrer chemischen Natur[1]).

Allgemein bekannt ist, daß Terpentinöl, ätherische Öle, gewisse Petroleumkohlenwasserstoffe, sehr deutlich Amylen und Hexylen, vor allem aber auch die Fulvene schon bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger rasch Sauerstoff addieren und dabei, wie wir nachgewiesen haben, als primäres Produkt immer ein Peroxyd bilden.

In sehr schöner und deutlicher Weise zeigt sich an einzelnen Beispielen dieser Körperklasse der Einfluß der Temperatur, teilweise auch des Lichtes auf den Verlauf der Autoxydation.

Terpentinöl.

Die aktivierende Wirkung, welche das Terpentinöl auf gewöhnlichen Sauerstoff ausübt, ist schon seit langer Zeit Gegenstand der Untersuchung gewesen. Im Hinblick auf die Rolle, die dasselbe in der Entwickelung der Ansichten über Aktivierung des molekularen Sauerstoffs spielte, soll es in der Folge etwas ausführlicher behandelt werden.

Schönbein[2]) führt die stark oxydierenden Eigenschaften des Terpentinöls auf Bildung bzw. Gehalt an Ozon und Antozon

[1]) Allgemeines über die Additionsfähigkeit ungesättigter Kohlenwasserstoffe siehe S. 38 u. f. dieser Schrift.

[2]) Verhandl. d. Naturf. Ges. Basel I, S. 501.

zurück, während Berthelot[1]) drei Arten von Sauerstoff darin annimmt: gelösten gewöhnlichen Sauerstoff, ozonisierten Sauerstoff in Form einer losen Verbindung und Sauerstoff als Terpentinharz. Auch Houzeau[2]) nimmt eine Verbindung mit lose gebundenem Sauerstoff an. Radunowitsch[3]) erklärt die oxydierende Wirkung der Dämpfe durch gebildetes Ozon und die des flüssigen Terpentinöls durch darin gelöstes Wasserstoffperoxyd. Schär[4]), welcher Terpentinöl mit Wasser destillierte, nimmt in dem wässerigen Destillat Wasserstoffperoxyd, in dem Öldestillat Ozon an, Kingzett[5]) führt die oxydierenden Eigenschaften des Öles auf ein sauerstoffreiches Peroxyd zurück, welches mit Wasser Wasserstoffperoxyd und andere Produkte bildet, Löw[6]) nimmt atomistischen Sauerstoff an, der, mehr physikalisch als chemisch gebunden, „noch mit der Wärmehülle umgeben im Öle gelöst" ist usw. Ein Blick in die neuesten Lehrbücher und Handbücher der Chemie beweist, wie wenig geklärt diese Frage ist. Dasselbe gilt natürlich auch hinsichtlich der Frage nach Aktivierung des Sauerstoffs durch andere ätherische Öle, Äther usw.

Die stark oxydierenden Wirkungen des mit Sauerstoff in Berührung gewesenen Terpentinöls, sowie die seiner Dämpfe sind bekannt, und auch ganz frisches Öl besitzt in hohem Grade die Eigenschaft der Autoxydation, das heißt, den gewöhnlichen Sauerstoff scheinbar zu activieren und ihn auf sonst nicht direkt oxydable Körper zu übertragen, wenn diese mit demselben und mit gewöhnlichem Sauerstoff (Luft) in Berührung sind. Indigolösung wird gebleicht, Jod aus Jodkalium ausgeschieden, arsenige Säure zu Arsensäure oxydiert usw.

Nach unseren Untersuchungen[7]) besteht der aktivierte Sauerstoff des Terpentinöls weder aus Ozon noch aus

[1]) Ann Chim Phys. (3) 58, 445. Instit. 1859, S 227.
[2]) Compt. rend. 50, 829 Instit. 1860, S. 163.
[3]) Journ. d. russisch chem Ges. 1875, 5, 347.
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 406
[5]) Journ. Chem. Soc. (2) 12, 511.
[6]) Zeitschr. f. Chem. (2) 6, 609. Chem. Centralbl. 1870, S. 821; (hier wird fälschlich Lwow statt Loew zitiert).
[7]) Engler und Weissberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges 31, 3046

atomistischem Sauerstoff. „Ozoniertes Terpentinol," d. h. Terpentinol, welches durch Berührung mit Luft stark oxydierende Eigenschaften angenommen hat, behält diese Eigenschaften bei Aufbewahrung im Dunkeln (auch unter Luftabschluß) jahrelang bei. Es kann aber nicht angenommen werden, daß Gase von der stark oxydierenden Wirkung des Ozons oder des atomistischen Sauerstoffs sich jahrelang in einer Flüssigkeit von der leichten Oxydierbarkeit des Terpentinöls erhalten, ohne dasselbe zu oxydieren und dabei selbst zu verschwinden.

Ferner hat schon Berthelot[1]) darauf hingewiesen, daß durch andere Gase aus dem mit Luft behandelten Terpentinol nur der gelöste gewöhnliche Sauerstoff, nicht aber der aktivierte ausgetrieben werden könne.

Wird durch je etwa 100 ccm Terpentinöl, welches vorher an der Luft unter Mitwirkung des Lichtes stark „ozonisiert" war, stundenlang einmal Kohlensäure, das andere Mal Wasserstoffgas hindurchgeleitet, so ist keine merkbare Abnahme des aktivierten Sauerstoffes wahrzunehmen. Wäre der aktivierte Sauerstoff als Gas in irgend einer Form, als Ozon oder atomistischer Sauerstoff, nur gelost, so müßte er durch andere indifferente Gase ausgetrieben werden.

Daß etwas anderes als Ozon im oxydierten Terpentinöl enthalten ist, beweist auch das Verhalten gegen schwefelsaure Titansäurelösung, welche gelb, und gegen Vanadinsäure, welche braun gefärbt wird; ein Verhalten, welches den meisten Superoxyden, nicht aber dem Ozon zukommt.

Endlich darf noch erwähnt werden, daß der Rückstand, welcher hinterbleibt, wenn man stark aktiviertes Terpentinöl im Vakuum verdunstet oder destilliert, immer noch sehr stark oxydierende Wirkung besitzt. Gelöste Gase hätten dabei verflüchtigt sein müssen.

Der aktive Sauerstoff des Terpentinöls besteht auch nicht aus Wasserstoffperoxyd. Schon Kingzett[2]) weist nach, daß es unmöglich ist, dem aktivierten Terpentinöl die

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) 58, 426. Jahresber. d. Chem. 1859, S. 58.
[2]) Journ. Chem. Soc. (2) 12, 511, 13, 210.

oxydierenden Eigenschaften durch Schütteln mit Wasser unter Luftabschluß zu nehmen, während er anderseits zeigt, daß man aus einer künstlichen Mischung von Terpentinol und Wasserstoffperoxyd letzteres mit Wasser ausschütteln, also dem Terpentinöl entziehen kann. Auch machte er auf das verschiedene Verhalten der im aktivierten Terpentinöl enthaltenen Substanz und des Wasserstoffperoxyds gegen Chlorzink bei 60 bis 70° aufmerksam, von denen erstere unter diesen Bedingungen zerstört wird, letzteres aber beständig ist.

Loew[1]) weist darauf hin, daß oxydiertes Terpentinöl aus Jodkalium beim Schütteln, auch bei Abwesenheit von Säure, direkt starke Jodausscheidung zeigt, eine Eigenschaft, die das Wasserstoffperoxyd nicht besitzt.

Bekannt ist, daß die meisten Peroxyde, auch das Wasserstoffperoxyd, mit Titansäure Gelbfärbung zeigen, aber nur für das Wasserstoffperoxyd ist bis jetzt bekannt, daß es mit Chromsäure und Äther Blaufärbung gibt. Versetzt man nun aber ein Terpentinöl, welches mit Titansäure starke Gelbfärbung gibt, mit verdünnter Chromsäurelösung und mit Ather, so erhalt man keine Blaufärbung. Daß das Ausbleiben der Reaktion nicht auf eine störende Wirkung noch vorhandenen unoxydierten Terpentinöls zurückzuführen ist, erhellt daraus, daß bei Zusatz einer ganz geringen Menge von Wasserstoffperoxyd zu derselben Reaktionsmischung der Äther blau gefärbt wird. Auch sei bemerkt, daß ein sehr verdünntes Wasserstoffperoxyd von gleicher Stärke der Wirkung auf Titansäure (Gelbfärbung) wie das zu obigen Versuchen verwendete Terpentinöl die Ather-Chromsäurereaktion noch deutlich erkennen läßt.

Wenn trotzdem viele Chemiker bei der Selbstoxydation von Terpentinöl sowie ätherischer Öle schon Wasserstoffperoxyd nachgewiesen haben, so erklärt sich dies, wie wir beim Studium der Versuchsbedingungen erkennen konnten, dadurch, daß bei den Versuchen das Terpentinöl entweder ausdrücklich schon mit Wasser oder mit Luftfeuchtigkeit einige Zeit in Berührung war,

[1]) a. a O.

oder daß sich Reaktionswasser, welches sich bei langem Stehen oxydierten Terpentinöls am Lichte bildet, darin befand. Daß und auf welche Weise sich aus oxydiertem Terpentinöl mit Wasser allmählich Wasserstoffperoxyd bildet, ist weiter unten ausgeführt.

Hinsichtlich der Sauerstoffaufnahme durch Terpentinöl ist von uns[1]) folgendes festgestellt worden:

1. Daß die Anwesenheit von Feuchtigkeit nicht unbedingt erforderlich ist, da auch trockenes Terpentinöl trockenen Sauerstoff absorbiert;

2. daß die Aktivität des Terpentinöls, d. h. die oxydierende Wirkung des mit Luft behandelten Öles nicht proportional dem absorbierten Sauerstoff zunimmt. Man hat vielmehr zu beachten, daß immer ein Teil des aufgenommenen Sauerstoffs auf die innere Oxydation des Terpentinols selbst verwendet wird. Je höher die Temperatur, desto stärker ist dieser innere Sauerstoffverbrauch, und zwar aktiviert das Terpentinöl bei etwa 100° den Sauerstoff am raschesten, über dieser Temperatur nimmt der aktive Sauerstoff wieder ab, und bei 160° findet sich kein aktiver Sauerstoff mehr, der vorher gebildete wird vielmehr durch innere Oxydation vollständig zerstört.

Es wird also bei niederen Temperaturen aktivierter Sauerstoff bei steigender Temperatur auf die innere Oxydation verbraucht; bis 100° überwiegt aber die Neuproduktion an aktivem Sauerstoff den Verbrauch; erst über 100° wird dieser Verbrauch größer als die nacherzeugte Menge, und es nimmt deshalb der aktive Sauerstoff ab, bis bei 160° gar keiner mehr erzeugt wird, oder richtiger gesagt, der neuerzeugte momentan weiter verbraucht wird.

Aber auch wenn man stark aktiviertes Terpentinöl einige Stunden unter Sauerstoffabschluß auf 80° oder auf 100° erwärmt, verliert es seine Aktivität, d. h. der in stark aktivem Zustand als Peroxyd vorhandene Sauerstoff wird ganz zur inneren Oxydation des Terpentinöls verwendet, und, je höher die Temperatur, desto rascher verschwindet der aktive Sauerstoff.

Der Verlauf des Vorganges ist in folgender Weise zu er-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 3050.

klären: der Sauerstoff lagert sich in molekularer Form an; es bildet sich ein Peroxyd, welches sich entweder intramolekular zu gewöhnlichen Oxyden umlagert, oder aber auf andere Moleküle derselben noch nicht oxydierten Substanz oxydierend einwirkt, womit das Peroxyd — der aktive Sauerstoff — verschwindet. Nimmt auch mit steigender Temperatur die Anlagerung von Sauerstoffmolekülen zu Peroxyd zu, so steigert sich aber auch jener sekundäre innere Oxydationsprozeß, ja dieser nimmt von einer bestimmten Temperatur rascher zu als jener, der Gehalt an aktivem Sauerstoff (Peroxyd) geht zurück, und endlich wird — wie beim Terpentinöl bei 160°, so bei jeder Substanz — eine Temperatur erreicht, bei welcher der aktive Teil des angelagerten Sauerstoffmoleküls unmittelbar nach seiner Bindung wieder entweder intramolekular umgelagert oder weitergegeben wird.

So aber, wie das oxydierte Terpentinöl den aktiven Sauerstoff auf sich selbst überträgt, kann es ihn auch auf andere Körper übertragen.

Bei Gegenwart von Terpentinöl lassen sich also zahlreiche Stoffe, die an der Luft nicht oder nur ganz langsam oxydiert werden, auf diese Weise bekanntermaßen leicht und rasch oxydieren: organische Farbstoffe, Zinnoxydulsalze, Jodkalium unter Jodausscheidung, arsenige Säure usw.; auch Metalle, besonders Blei, desgleichen Quecksilber und andere nehmen unter Vermittelung des Terpentinöls Sauerstoff auf. Bei der Oxydation des Bleies geht ein erheblicher Teil des Metalles in Lösung, indem die bei der Oxydation des Öles gebildete harzartige Säure mit dem Bleioxyd eine lösliche Seife bildet[1]). Wenn auch dieser Vorgang durch die Wirkung des Terpentinöls als „Selbstacceptors“ gestört wird, ist es dem einen[2]) von uns doch gelungen, festzustellen, daß auch für das Terpentinöl die molekulare Aufnahme und alsdann hälftige Übertragung des Sauerstoffs an den Acceptor (Indigoschwefelsäure in nicht zu hellem zer-

[1]) Engler und Kneiss, „Sauerstoffübertragung und lösende Wirkung von flüssigen Kohlenwasserstoffen auf Metalle“. Dinglers Polyt. Journ. 263, 193.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 1091 bis 1093.

streuten Tageslicht, Zinnchlorür im Sonnenlicht) als erwiesen angesehen werden muß.

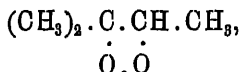
Die Umsetzung des oxydierten Terpentinöls mit Wasser entspricht dem allgemeinen Verhalten vieler organischer Superoxyde, sich mit Wasser unter Bildung von Peroxydhydraten bzw. Wasserstoffperoxyd umzusetzen.

Amylen[1]).

Amylen verhält sich dem molekularen Sauerstoff gegenüber wie Terpentinol. Es zeigt, nachdem es kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur im zerstreuten Licht in Berührung mit Luft gestanden hat, starke Peroxydreaktion mit Titansäure und mit Vanadinsäure; auch Indigo wird entfärbt. Schüttelt man ein mehrere Monate gestandenes Amylen kräftig mit Wasser, so tritt mit Chromsäure und Äther starke Bläuung des letzteren infolge von gebildetem Wasserstoffperoxyd ein. Destilliert man das Amylen ab und entfernt die letzten Reste desselben durch längeres Evakuieren, so hinterbleibt eine sirupartige Masse von stechendem, atherisch-kampferartigem Geruch, deren Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet auf $C_5H_{10}O_2$
	Proz.	Proz.	Proz.
Kohlenstoff	58,63	58,23	58,82
Wasserstoff	9,44	10,08	9,81
Sauerstoff	31,93	31,69	31,37

Hiernach nimmt das Amylen 1 Mol. Sauerstoff auf. Jedenfalls aber ist der Sauerstoff nicht ausschließlich in superoxydartiger Bindung, etwa als

$$\begin{array}{c}(CH_3)_2.\dot{C}.\dot{C}H.CH_3,\\ O.O\end{array}$$

anzunehmen, er muß vielmehr zum Teil schon in Form von weiteren Umsetzungsprodukten vorhanden sein, denn eine Titration mit Zinnchlorür ergab nur 7,15 Proz. aktiven bzw. 14,30 Proz.

[1]) Engler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 1094.

Peroxydsauerstoff, was einem Gehalt von 45,6 Proz. des Peroxydes, $C_5H_{10}O_2$, entspricht.

Trimethyläthylen[1]).

Reines Trimethylathylen zeigt ein ganz ähnliches Verhalten wie das obige Amylen; es gibt nach längerem Kontakt mit Luft starke Peroxydreaktion, nur scheint der Umsatz mit Wasser etwas rascher zu verlaufen, wenigstens zeigt das mit dem Einwirkungsprodukt geschuttelte Wasser sofort starke Wasserstoffperoxydreaktion mit Äther und Chromsäure. Die Analyse eines längere Zeit in der Sammlung gestandenen Präparates, ohne vorherige Entfernung des noch restierenden Trimethyläthylens, ergab:

	Proz.	Proz.
Kohlenstoff	59,68	59,54
Wasserstoff	9,78	10,59
Sauerstoff	30,59	29,87

Auch in diesem Präparat ist schon nahezu 1 Mol. Sauerstoff enthalten ($C_5H_{12}O_2$ entspricht 31,37 Proz. Sauerstoff). Titration mit Zinnchlorür ergab allerdings nur 3,54 Proz. aktiven Sauerstoff, entsprechend einem Gehalt von 22,58 Proz. Peroxyd.

Hexylen[1]).

Hexylen verhält sich ebenso wie Amylen, nur scheint sich das gebildete Peroxyd mit Wasser langsamer unter Bildung von Wasserstoffperoxyd umzusetzen. Auch die Acylperoxyde zeigen bekanntlich in dieser Beziehung Verschiedenheiten.

Um die Geschwindigkeit, mit welcher freier Sauerstoff durch die ungesättigten Kohlenwasserstoffe dieser Reihe gebunden wird, ungefähr beurteilen zu können, wurde reines Hexylen in einem mit Sauerstoffgas gefüllten und zugeschmolzenen Kolben auf der Schüttelmaschine bei zeitweiliger Einwirkung direkten Sonnenlichtes geschüttelt. Das Produkt ergab bei der Analyse:

[1]) Engler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 1095.

	Proz	Proz.
Kohlenstoff	79,50	79,78
Wasserstoff	13,30	12,95
Sauerstoff	7,20	7,27

Verdampft man das Einwirkungsprodukt im Vakuumexsikkator, so hinterbleibt ein Sirup von stark saurer Reaktion, der in Natronlauge aber nur zum weitaus geringsten Teil löslich ist. Er enthält:

	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Kohlenstoff	59,40	61,00	60,87	61,14
Wasserstoff	9,33	8,95	9,18	8,92
Sauerstoff	31,27	30,03	29,95	29,94

Da das oxydierte Hexylen unter Aufnahme von 1 Mol. Sauerstoff und Bildung von $C_6H_{12}O_2$ nur 27,57 Proz. Sauerstoff enthalten würde, so weist also der Rückstand einen Sauerstoffüberschuß auf. Es ist dies nicht auffallend, denn da auch im vorliegenden Fall das primäre Peroxyd teilweise schon weiter zersetzt war und seinen Sauerstoff auf Weiteroxydation verwendet hatte, so können unter diesen sekundären Oxydationsprodukten sehr wohl sauerstoffreichere Verbindungen sich finden. Auch die stark saure Reaktion des Oxydationsruckstandes deutet auf sauerstoffreichere Produkte.

Schließlich wurde auch noch[1]) die Menge des gesamten aktivierten Sauerstoffs indirekt dadurch bestimmt, daß durch Schütteln mit Indigo die jeweils hälftig an diesen übertragene Sauerstoffmenge festgestellt wurde. Bei den Versuchen wurden etwa 17,5 ccm Indigolösung verbraucht. Die Aufnahme von 1 Mol. Sauerstoff und die Wiederabgabe von 1 At. Sauerstoff an Indigo würden die Entfärbung von 17,65 ccm Indigolösung zur Voraussetzung haben, so daß rund 99 Proz. der theoretischen Menge durch Autoxydation aufgenommen worden sein mußten.

Die Bildung eines Peroxydes $C_6H_{12}O_2$ darf hiernach als erwiesen gelten.

[1]) Engler und Frankenstein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2939.

Wie es scheint, addieren die meisten ungesättigten Kohlenstoffverbindungen mehr oder weniger leicht Sauerstoff unter primärer Bildung von Peroxyden und alsdann weiterer Oxydationsprodukte. Außer bei verschiedenen Kohlenwasserstoffen, wie Styrol, Cyklopentadien u. a., konnte auch starke Peroxydbildung insbesondere bei Allylverbindungen (Diallyläther, Benzylallyläther, Glycerinester ungesättigter Säuren) konstatiert werden[1].

Auch für eine Reihe von gesättigten Kohlenwasserstoffen haben neuerdings R. v. Stępski[2]) und ebenso Weger[3]) Autoxydation nachgewiesen. Die Versuche des ersteren befassen sich mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die des letzteren mit Cumol, Hydrinden und Tetrahydronaphthalin und zeigen, daß dabei die Sauerstoffaufnahme nur langsam vor sich geht, woher es wohl auch kommt, daß es nur gelang, die sekundär gebildeten Autoxydationsprodukte nachzuweisen. Die Autoxydation beruht hierbei auf der Abstoßung von Wasserstoff (siehe indirekte Autoxydation). Die Abstoßung von Wasserstoff beim Erhitzen gesättigter Kohlenwasserstoffe ist eine Tatsache, die u. A. auch schon durch das Auftreten von Wasser, Kohlensäure und organischen Säuren bei Berührung von Luft mit kochendem Petroleum oder dessen Dämpfen schon vor Jahren von dem einen von uns in Gemeinschaft mit J. Bock konstatiert worden ist[4]). In den Bereich dieser Erscheinungen gehören auch die Explosionen von Grubengas, Leuchtgas, Petroleumdampf usw., überhaupt die Entzündbarkeit der Dämpfe gesättigter Kohlenwasserstoffe.

Fulvene.

Daß die Fulvene an der Luft rasch Sauerstoff aufnehmen und verharzen, hat zuerst Thiele[5]) beobachtet. Es ist jedoch schwer, aus den dabei entstehenden Produkten einigermaßen einheitliche Verbindungen zu isolieren. Besser gelingt dies mit

[1]) Siehe auch Demole (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 315 u. 1302), Addition von Sauerstoff an gebromte Aethylene.
[2]) Monatshefte f. Chem. 23, 773.
[3]) Ber. d deutsch. chem. Ges. 36, 309.
[4]) C. Engler, ibid 12, 2186. J. Bock, Inaug.-Diss., 1880, S. 27 u. f.
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 666.

Losungen von Fulvenen in inaktiven Losungsmitteln. Als am geeignesten hat sich bis jetzt hierfür das Benzol erwiesen.

Dimethylfulven[1]).

Das Dimethylfulven, in einer 5 bis 7 proz. Benzollösung mit Sauerstoff oder Luft geschüttelt, gab nach 24 stündiger Einwirkung eine Trübung, die sich mehr und mehr zu einem voluminosen, anfänglich durchscheinenden, später dichteren Niederschlag verstärkte. Nach vier bis sechs Tagen wird meist kein Sauerstoff mehr aufgenommen. Man kann diesen Niederschlag direkt abfiltrieren, mit Benzol und dann mit (peroxydfreiem) Äther auswaschen. Besser fällt man das Ganze durch Ätherzusatz aus, filtriert und wäscht mit Äther. Dabei erhält man das Oxydationsprodukt als weißen kornigen Niederschlag, der an der Luft staubtrocken wird.

Läßt man Sauerstoffgas oder Luft kontinuierlich, ohne Bewegung in verschlossener Flasche, durch die Dimethylfulvenlosung treten, so scheidet sich das Oxydationsprodukt viel langsamer ab. Dabei sind Licht und namentlich Wärme von erheblichem Einfluß. Dieselbe Dimethylfulvenbenzollösung zeigte bei 14° beginnende Ausscheidung: im direkten Sonnenlicht nach fünf Tagen, daneben im nichtbelichteten Gefaß nach elf Tagen. Ferner wurde beginnende Ausscheidung im zerstreuten Tageslicht beobachtet: bei 6° nach vierzehn Tagen, bei 19° nach vier Tagen, bei 35° nach 30 Stunden und bei 42°[2]) nach 20 Stunden.

Es wurde beobachtet, daß eine erhebliche Zunahme des Niederschlags bei längerer Einwirkung trotz rascherer Aufnahme des Sauerstoffs nicht erfolgte, was durch innere Umsetzung des primären unlöslichen Autoxydationsproduktes in eine lösliche Verbindung erklärt werden muß. In der Tat wird Dimethylfulven in siedendem Benzol rapid oxydiert, das primäre unlösliche und explosive Produkt fehlt aber so viel wie ganz, und nur sekundäre, lösliche und nicht explosive Produkte entstehen. Ein Parallelversuch, bei welchem eine und dieselbe Dimethylfulvenxylollösung

[1]) Engler u. Frankenstein, Ber d deutsch. chem Ges. 34, 2933.
[2]) Hierbei wurde eine Xylollösung angewendet.

einmal bei gewöhnlicher Temperatur, das andere Mal bei etwa 90° durchgerührt wurde, ergab im ersteren Fall beginnende Ausscheidung nach 24 Stunden unter nur schwacher Gelbfärbung der Losung, während in der Wärme rasch Bräunung und Bildung harziger Körper eintrat, welche in keiner Weise mehr die charakteristischen Eigenschaften des primären Produktes zeigten, ein Beweis, daß weitergehende Zersetzung stattgefunden hat. Weitere Versuche in Xylollösung ergaben, daß sich über 50 bis 60° nur noch die Umsetzungsprodukte der primär entstandenen Peroxyde bilden.

Dieses Verhalten stimmt vollständig mit dem Verhalten des Terpentinöls überein[1]), welches bei niederen Temperaturen zwar weniger Gesamtsauerstoff aufnimmt als in der Hitze, dagegen im ersteren Fall hauptsächlich Peroxyde, im letzteren deren harzige Umsetzungsprodukte bildet. Der primäre Prozeß der Peroxydbildung verläuft bei niedriger Temperatur rascher als der sekundäre der inneren Oxydation durch Umsatz des Peroxyds; bei höherer Temperatur ist das Umgekehrte der Fall, und von gewissen Temperaturgrenzen ab ist überhaupt kein Peroxyd mehr nachzuweisen, d h. es setzt sich jeweils im Moment seiner Bildung weiter um, ein Fall, der bei unseren gewöhnlichen Verbrennungsprozessen vorliegt.

Ein Versuch, bei welchem das Oxydationsprodukt direkt mit Äther ausgefällt wurde, ergab aus 15 g Dimethylfulven 22 g des Oxydationsproduktes = 92 Proz. der unter Aufnahme von 2 Mol. Sauerstoff berechneten Menge.

Diesem Resultat entsprechen auch die bei der Analyse[2]) des Produktes erhaltenen Zahlen. (Siehe Tabelle S. 84).

Das Produkt hat den ausgesprochenen Charakter eines Peroxydes und muß seiner Zusammensetzung nach als ein Diperoxyd angesehen werden. Auch durch hälftige Abgabe des gesamten absorbierten Sauerstoffs an Acceptoren[3]) darf die Bil-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 1091 (1900).

[2]) Wegen leichter Verpuffung mußte im doppeltlangen Rohr verbrannt und die Substanz mit Kupferoxyd gemischt, in zwei Schiffchen verteilt werden. Trotzdem sind viele Analysen mißlungen.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2939.

	$C_8H_{10}O_4$		
	C	H	O
Berechnet . . .	56,47	5,88	37,65
Gefunden	56,24	6,20	37,56
„ . . .	56,31	6,18	37,51
„	56,54	6,52	37,94

dung des Diperoxydes indirekt als nachgewiesen gelten. Auf Platinblech erhitzt, verpufft es schon bei 130°. Wenn es im unten geschlossenen, engen Schmelzpunktsröhrchen im Schwefelsäurebade erwärmt wurde, fanden trotz kleinster Mengen bei derselben Temperatur heftige Detonationen statt, wobei wiederholt ein kleines, rundes, scharf abgegrenztes Loch durch den Boden des Bechergläschens geschlagen wurde.

Eine derartige Aktivierung gewöhnlichen Luftsauerstoffs durch Autoxydation eines indifferenten Kohlenwasserstoffs bei gewöhnlicher Temperatur ist bemerkenswert, und ein analoger Fall ist uns bis jetzt nicht bekannt geworden. Auch beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure tritt plötzliche, doch minder heftige Explosion ein.

Auffallend ist dabei die Indifferenz des Peroxydes als Oxydationsmittel im gewöhnlichen Sinne. Es gibt mit Titansäure keine Gelbfärbung, auch beim Erwärmen nicht, ein Verhalten, das nach v. Baeyers und unseren Untersuchungen übrigens auch andere Peroxyde zeigen. Gelbfärbung tritt nur ganz allmählich bei längerem Schütteln auf der Schüttelmaschine ein, schon nach einer Stunde unter Zusatz von etwas Äther. Ebenso wie Äther wirken Eisessig (am besten beide zusammen), Alkohol, Essigester, Chloroform. Diese scheinbare Indifferenz ist offenbar nur eine Folge der Unlöslichkeit des Peroxydes, dessen Losung und Reaktionsfähigkeit durch die genannten Zusätze vermittelt wird in dem Sinne der Bildung von Peroxydhydraten. Schon früher haben wir wiederholt darauf aufmerksam gemacht[1]), daß die Aktivität der Peroxyde durch diese Hydratbildung (Gruppe O.OH)

[1]) Engler u. Weißberg, Ber. d. deutsch. chem Ges. 31, 3054; 33, 1104

bedingt sei. Durch von Baeyers Untersuchungen ist dies neuerdings eingehend nachgewiesen worden[1]).

Die Vanadinsäurereaktion tritt unter den gleichen Bedingungen ein wie die mit Titansäure. Dabei hält sich indessen die entstandene rotbraune Färbung nur kurze Zeit und schlägt nach etwa 12 Stunden in Braun, Blaugrün, zuletzt in Blau um, ein Beweis, daß nach anfänglich oxydierender Wirkung die nun gebildeten Produkte reduzierend wirken.

Schüttelt man das Peroxyd vier bis fünf Tage lang mit peroxydfreiem Äther, so erhält man auf Zusatz von ganz verdünnter Chromsäure und etwas verdünnter Schwefelsäure deutliche Blaufärbung, also Reaktion auf Hydroperoxyd. Stärker wird die Bläuung bei Zusatz von noch etwas Eisessig. Dieser Nachweis bietet aber dadurch Schwierigkeiten und mißglückt oft, daß das aus dem Peroxyd gebildete Produkt — ähnlich wie bei der Vanadinsäurereaktion — wieder reduzierend auf die Überchromsäure, selbst auf die überschüssige Chromsäure, unter Bildung von grünem Chromoxyd einwirkt.

Auch mit Jodkalium gibt das Peroxyd direkt keine Reaktion, offenbar auch nur infolge seiner Unlöslichkeit. Man erhält dagegen Jodausscheidung unter Zusatz von Eisessig, auch von Mineralsäuren.

Läßt man Luft oder Sauerstoffgas direkt auf das Dimethylfulven, also ohne Lösungsmittel, einwirken, so entsteht, wie schon Thiele fand, ein harziges Produkt, das noch unverändertes, vielleicht auch polymerisiertes Dimethylfulven einschließt, weshalb auch die direkten Bestimmungen des aufgenommenen Sauerstoffs keine befriedigenden Resultate ergaben. Es wurde stets zu wenig Sauerstoff gefunden. Auch der aus dem Harz ausgeschiedene Peroxydkörper ergab bei der Analyse zu wenig Sauerstoff.

Methyläthylfulven[2]).

Dasselbe verhält sich in jeder Beziehung analog dem Dimethylfulven. Auch hier erhält man ein Diperoxyd leicht beim

[1]) Baeyer und Villiger, Ber. d. deutsch. chem Ges 33, 1569.
[2]) Engler und Frankenstein, ibid. 34, 2937.

Durchleiten von Sauerstoffgas durch die Benzollösung, aus der es sich bei gewöhnlicher Temperatur im zerstreuten Tageslicht, falls man nicht rührt, nach etwa siebentägigem Einwirken ausscheidet. Die Bildung des Peroxydes geht also etwas langsamer vor sich als beim Dimethylfulven. Sein sonstiges Verhalten ist in der Hauptsache das gleiche wie das des oben beschriebenen Peroxydes.

Methylphenylfulven [1]).

Dasselbe nimmt den Sauerstoff wesentlich langsamer auf. Trübung der Benzollösung durch gebildetes Peroxyd ist erst nach etwa sechs Wochen zu bemerken, doch läßt sich schon viel früher durch Äther reichlich Peroxyd ausscheiden, das sich dann aber, einmal ausgeschieden, in Benzol, selbst beim Erwärmen, nicht mehr auflöst.

Im übrigen zeigt auch dieses Diperoxyd die wesentlichsten Eigenschaften der vorerwähnten Autoxydationsprodukte.

Welcher Art die aus den Peroxyden der Fulvene gebildeten Umlagerungsprodukte sind, soll durch weitere Untersuchungen festgestellt werden. Möglich, daß auch hierbei durch Verschiebung von Sauerstoff, ähnlich wie dies v. Baeyer in neuester Zeit für das Menthonperoxyd nachgewiesen hat, laktonartige Körper entstehen, doch sind für ihre genaue Charakterisierung weitere Versuche erforderlich.

Ungesättigte Ester bzw. Säuren [2]).

Rohes, ungebleichtes Wachs bleicht nach Ramboe[3]) in der Hälfte der Zeit, wenn man es mit der Hälfte seines Gewichtes durchgebleichten Wachses zusammenschmelzt. Hierbei wird offenbar der peroxydartige Sauerstoff des durchbleichten Wachses an das rohe Wachs abgegeben. Carnaubawachs[4]), für sich allein nicht bleichfähig, kann durch Zusammenschmelzen mit

[1]) Engler u. Frankenstein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2937.
[2]) Engler und Weissberg, ibid. 33, 1101.
[3]) Chem.-Ztg. 1896, II, S. 1004.
[4]) Pharm. Centralhalle 1898, S. 475.

Bienenwachs, also wohl infolge Sauerstoffübertragung durch das letztere, gebleicht werden.

Palmöl, welches durch längere Berührung mit Luft eine gelbliche Farbe angenommen hat, wird durch nachträgliches Erhitzen im geschlossenen Gefäß vollständig gebleicht. Auch hier spielt das Palmöl, in welchem übrigens schon Schönbein Peroxydreaktion konstatiert hat, die Rolle des Autoxydators, der Farbstoff die des Acceptors. Auch das Nachbleichen des Paraffins auf Lager gehört offenbar hierher und ebenso der Prozeß des Ranzigwerdens der Fette, wobei nach Ritsert[1]), in Übereinstimmung mit unserer Voraussetzung, die Sauerstoffaufnahme am energischsten am Licht und im trockenen Zustande erfolgt. Ähnliches findet Kißling[2]) für das Leinöl, welches an der Luft rasch Sauerstoff aufnimmt, aber erst beim darauffolgenden Erhitzen flüchtige Oxydationsprodukte bildet. Hazura[3]) endlich konstatiert, daß die Aufnahme proportional der Jodzahl, also der Menge der ungesättigten Kohlenstoffgruppen, vor sich geht. Die Analogie mit dem Terpentinöl wird vollständig durch den Befund A. Jorissens[4]), daß feuchte Fette durch Berührung mit Luft Wasserstoffperoxydreaktion annehmen.

In einer sehr schönen Arbeit über Sauerstoffaufnahme durch Öle und Harze hat Weger[5]) konstatiert, daß, wenn man z. B. Leinöl dem Licht und der Luft aussetzt, wobei die sich bildenden flüchtigen Produkte aufgefangen und analysiert wurden, sich eine Proportionalität zwischen Jodzahl und aufgenommenem Sauerstoff ergibt, indessen nicht von zwei Atomen Jod auf ein Atom, sondern auf zwei Atome Sauerstoff, ein Verhältnis, wie es die Peroxydbildung voraussetzt.

Aldehyde.

Die Aldehyde zeichnen sich durch außerordentliche Additionsfähigkeit aus, welche sich auch dem molekularen Sauerstoff

[1]) Inaug.-Dissert d. Univ. Bern Fischers Jahresber d. chem. Technol 1891, S. 1167.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 398.

[3]) Ibid. 1888, S. 316.

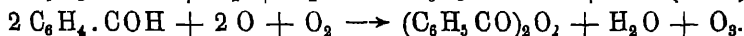
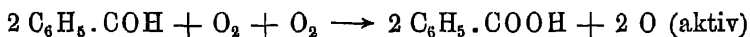
[4]) Chem.-Ztg. 1898, S 162.

[5]) Chem. Rev. über die Fett- und Harz-Ind. 1898, Heft 11 u. 12

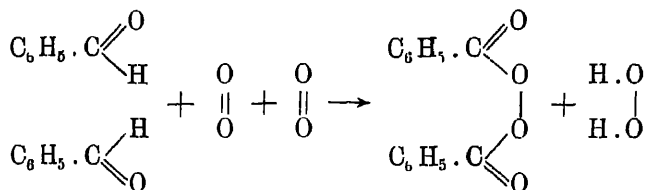
gegenüber äußert. Sie absorbieren Sauerstoff aus der Luft, dabei treten starke Aktivierungserscheinungen auf. Die ersten dahingehenden Beobachtungen verdanken wir Schönbein[1]), welcher fand, daß bei der Autoxydation der Aldehyde Jod aus Jodkalium abgeschieden und Indigo entfärbt wird.

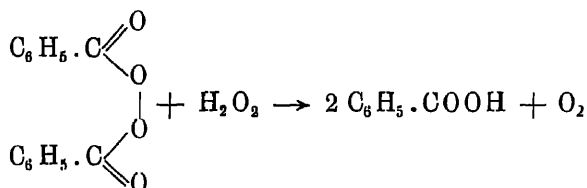
Später hat E. Erlenmeyer[2]) festgestellt, daß bei der Autoxydation von Benzaldehyd in Gegenwart von Säureanhydriden, insbesondere Essigsäureanhydrid, ein Ozongeruch auftritt und daß sich dabei Benzoylperoxyd bildet.

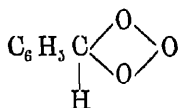
Eingehendere Untersuchungen über den quantitativen Verlauf der Sauerstoffaufnahme und Sauerstoffübertragung hat zuerst W. Jorissen[3]) durchgeführt und dabei folgendes gefunden: Benzaldehyd nimmt bei langsamer Oxydation an der Luft gerade so viel Sauerstoff auf, als er dabei aktiviert. Die Versuche wurden durch Oxydation des Benzaldehyds in Gegenwart von Indigoschwefelsäure als Acceptor durchgeführt. Ferner verfolgte er[4]) den quantitativen Verlauf der von Erlenmeyer aufgefundenen Reaktion der Einwirkung des Sauerstoffgases auf Aldehyde in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und stellte dabei fest, daß auch hier doppelt so viel Sauerstoff absorbiert wird, als zur Bildung von Benzoesäure notwendig wäre. Im übrigen bestätigt er Erlenmeyers Angabe der Bildung von Benzoylperoxyd, dessen Bildung er[5]) durch folgende Gleichungen zum Ausdruck bringt:

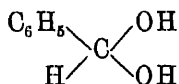
$$2\,C_6H_5.COH + O_2 + O_2 \longrightarrow 2\,C_6H_5.COOH + 2\,O\ (\text{aktiv})$$
$$2\,C_6H_4.COH + 2\,O + O_2 \longrightarrow (C_6H_5CO)_2O_2 + H_2O + O_3.$$

Der eine von uns und Wild[6]) bestimmten das Verhältnis zwischen absorbiertem Sauerstoff und gebildetem peroxydartigem Sauerstoff, wobei festgestellt wurde, daß hierbei das entstandene Peroxyd einer Aufnahme von molekularem Sauerstoff entspricht. Der Vorgang wurde in folgender Weise formuliert:

[1]) Journ. f prakt. Chem. 74, 328; 84, 406; 105, 226.
[2]) Ber d. deutsch. chem. Ges 27, 1959.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem 22, 44.
[4]) Ibid. 22, 54.
[5]) Inaug.-Dissert. 1896, S. 59. Chem. Centralbl 1896, II, S. 965.
[6]) Ber d. deutsch. chem. Ges 30, 1669.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix} \\ C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow H \\ \searrow O\end{smallmatrix} \end{array} + \begin{array}{c} O \\ \| \\ O \end{array} + \begin{array}{c} O \\ \| \\ O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow O\end{smallmatrix} \\ \qquad\quad\ \ | \\ C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow O\end{smallmatrix} \end{array} + \begin{array}{c} H.O \\ | \\ H.O \end{array}$$

Die Bildung der Benzoesäure bei Abwesenheit von Säure-anhydriden wurde durch folgenden Vorgang erklärt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow O\end{smallmatrix} \\ \qquad\quad\ \ | \\ C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow O\end{smallmatrix} \end{array} + H_2O_2 \longrightarrow 2\,C_6H_5.COOH + O_2$$

Bach[1]) nimmt bei der Autoxydation des Benzaldehyds ein Peroxyd an der Formel

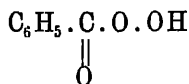
$$\begin{array}{c} C_6H_5\,C\begin{smallmatrix}\nearrow O \searrow \\ \searrow O \nearrow\end{smallmatrix}O \\ | \\ H \end{array}$$

Nef[2]) erklärt den Vorgang in komplizierter Weise durch primäre Wasseraufnahme, Bildung eines ω-Dioxytoluols

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \searrow \quad \nearrow OH \\ C \\ H \nearrow \quad \searrow OH \end{array}$$

welches unter Abspaltung von Wasser dissoziiert in Phenyloxymethylen, das dann mit vorhandenem Wasser sich in Benzoesäure und Wasserstoff umsetzt; letzterer bildet mit molekularem Sauerstoff Wasserstoffperoxyd.

Vollzieht sich dieser Vorgang in Essigsäureanhydrid, so wirkt letzteres sofort auf die Benzoesäure und das Wasserstoffperoxyd, und es resultiert Benzoylacetylperoxyd.

Der Vorgang wird von Bodländer[3]) durch primäre Bildung des hypothetischen Peroxydhydrates

[1]) Monit Scientif. 1897, S. 479.
[2]) Liebigs Annal. **298**, 280.
[3]) a. a O S. 170.

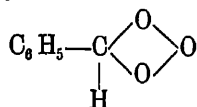
$$C_6H_5.\underset{\overset{\|}{O}}{C}.O.OH$$

erklart.

v. Baeyer[1]) erhielt aus Benzoylperoxyd mit Natriumäthylat ein Benzoylperoxydhydrat, also ein Produkt, welches mit dem von Bodländer hypothetisch angenommenen Peroxyd des Benzaldehyds übereinstimmt. Er wies nach, daß diesem alle die Autoxydation des Benzaldehyds begleitenden aktivierenden Eigenschaften zukommen, und schließt daraus, daß dasselbe der bei der Autoxydation des Benzaldehyds vorübergehend primär sich bildende peroxydartige Körper ist.

Im Hinblick auf diese Befunde von Baeyer haben wir die von uns angenommene Reaktionsgleichung einer erneuten experimentellen Prüfung unterworfen und sind dadurch zu folgendem Ergebnis gelangt.

Wasserstoffperoxyd wirkt auf Benzoylperoxyd sehr träge, ein Umstand, der nicht für die Bildung der Benzoesäure bei der Autoxydation auf dem oben angegebenen Wege spricht.

Aus dem bekannten allgemeinen Verhalten der Aldehyde bei Additionsprozessen geht hervor, daß dieselben ihren ungesättigten Charakter in der Weise äußern, daß die Carbonylgruppe hierbei als ungesättigter Komplex $R.\overset{|}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}—O—$ in Wirkung tritt und als solcher sich an andere additionsfähige Körper wie Bisulfit, Blausäure usw. anlagert. Die Anlagerung des Sauerstoffs muß demnach primär in gleicher Weise vor sich gehen, und zwar unter Bildung eines Peroxydes

$$C_6H_5—\underset{\underset{H}{|}}{C}\langle\begin{smallmatrix}O\\ \\O\end{smallmatrix}\rangle O$$

welches schon von Bach hierbei angenommen wurde. Dieses primäre Peroxyd lagert sich in das Baeyersche Benzoylhydroperoxyd um. Wir glauben also mit Baeyer, die bei der Autoxydation des

[1]) Ber. d deutsch. chem. Ges. 33, 1569.

Benzaldehyds auftretende aktivierende Wirkung ebenfalls auf jenes Benzoylhydroperoxyd zurückführen zu sollen, betrachten dasselbe aber nicht als das primäre Produkt der Anlagerung des Sauerstoffs an Benzaldehyd, sondern als sekundäres, entstanden durch molekulare Umlagerung des primären Additionsproduktes.

An zahlreichen Versuchen, welche wir über die aktiven Wirkungen des v. Baeyerschen Benzoylhydroperoxyds, gelöst in Benzaldehyd, im Vergleich mit gleich stark aktiver, durch direkte Autoxydation von Benzaldehyd dargestellter Peroxydlosung angestellt haben, hat sich ergeben, daß in der Schnelligkeit und Art der Desoxydation Verschiedenheiten vorliegen, welche uns in der obigen Annahme bestärken.

Besondere Gründe fur die Annahme[1]), daß die Wirkungsweise des Sauerstoffs auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Wasser eine andere sei als ohne Wasser, liegen einstweilen noch nicht vor.

Wie schon Schönbein gefunden hat und auch bei Versuchen im hiesigen Laboratorium mit Formaldehyd und Acetaldehyd bestätigt werden konnte, nehmen auch andere Aldehyde und besonders deren Dämpfe in Beruhrung mit Luft Sauerstoff auf und zeigen Peroxydreaktion. Die desinfizierende, keimtötende Wirkung des Formalins, der Aldehydlampe oder sogenannten „Ozonlampe“ beruht unseres Erachtens nur auf der Zwischenbildung von Peroxyden, welche den Sauerstoff übertragen.

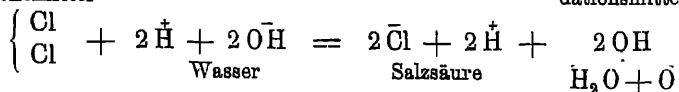
[1]) Haber, Zeitsch. f. physik. Chem. 35, 88.

Indirekte Autoxydation.

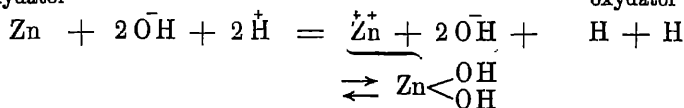
Allgemeines.

Nach Ostwald[1]) besteht die Wirkung der Oxydationsmittel darin, daß sie positive Ionen zum Verschwinden bringen oder negative Ionen bilden. Reduktionsmittel dagegen nehmen negative Ionen auf und bilden positive. Ein Stoff wird nach der Definition M. Le Blancs[2]) oxydiert, wenn er seine eigene positive Ladung vermehrt oder seine negative vermindert, und er wird reduziert, wenn er seine eigene negative Ladung vermehrt oder seine positive vermindert.

Ebenso wie bei der Einwirkung z. B. des Chlors auf Wasser die positiven Wasserstoffionen durch die jetzt entstandenen negativen Chlorionen gebunden, die negativen Hydroxylionen entladen werden, die dann erst oxydierend wirken, ebenso konnen umgekehrt viele Metalle in Wasser, in dem sie selbst positive Ionen bilden, die negativen Hydroxylionen binden und positive Wasserstoffionen entladen, die dann erst den Sauerstoff zu binden und sonach reduzierende Wirkungen auszuüben vermögen.

$$\underset{\text{Indirektes Oxydationsmittel}}{\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Wasser}}{2\overset{+}{H} + 2\overset{-}{OH}} = \underset{\text{Salzsäure}}{2\overset{-}{Cl} + 2\overset{+}{H}} + \underset{\text{Sekund Oxydationsmittel}}{\underset{H_2O + \dot{O}}{2\dot{O}H}}$$

[1]) Allgem. Chem, III Aufl, S. 439
[2]) Lehrbuch d. Elektrochemie, III Aufl, S. 223

Indirekt. Reduktionsmittel = Pseudoautoxydator — Sekund Reduktionsmittel = sekundär od indirekter Autoxydator

$$Zn + 2\overset{-}{O}H + 2\overset{+}{H} = \underbrace{\overset{++}{Zn} + 2\overset{-}{O}H}_{\rightleftarrows\ Zn\!<^{OH}_{OH}} + H + H$$

Unter einem „Pseudoautoxydator“ verstehen wir einen Körper, der entweder durch Einwirkung auf andere Korper unter Verbrauch negativer Ionen oder durch Entladung positiver Ionen die Bildung reaktionsfähiger Atome veranlaßt, die ihrerseits dann die Autoxydation herbeiführen. Wir bezeichnen diese deshalb als „sekundäre oder indirekte Autoxydatoren“. Dabei ist sonach der die Autoxydation verursachende Korper nicht zugleich der den molekularen Sauerstoff bindende, vielmehr nur der Bildner eines sekundären oder indirekten Autoxydators. Die folgenden beiden Gleichungen verdeutlichen an der Hand der indirekten Autoxydation von Zink und von Indigweiß in typischer Weise die Gesamtvorgänge dieser Art von Prozessen, die wir als „indirekte Autoxydationsprozesse“ bezeichnen.

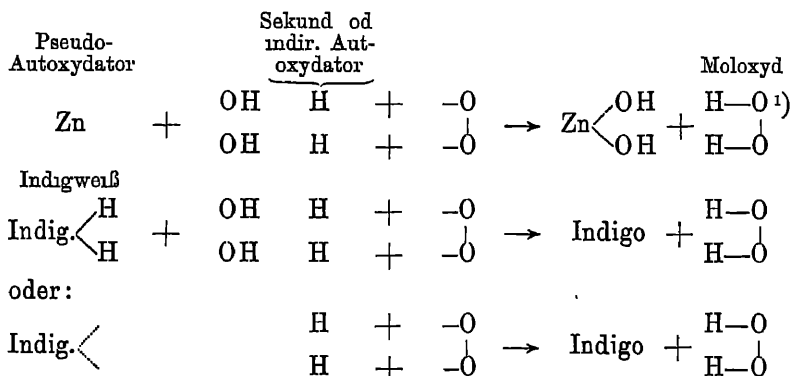
Pseudo-Autoxydator — Sekund od indir. Autoxydator — Moloxyd

$$Zn + \begin{matrix} OH & H & + & -O \\ OH & H & + & -\overset{|}{O} \end{matrix} \longrightarrow Zn\!<^{OH}_{OH} + \begin{matrix} H-O \\ H-\overset{|}{O} \end{matrix}\ ^{1)}$$

Indigweiß

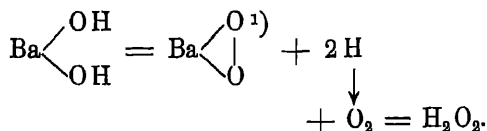
$$Indig.\!<^{H}_{H} + \begin{matrix} OH & H & + & -O \\ OH & H & + & -\overset{|}{O} \end{matrix} \longrightarrow Indigo + \begin{matrix} H-O \\ H-\overset{|}{O} \end{matrix}$$

oder:

$$Indig.\!<\ \begin{matrix} H & + & -O \\ H & + & -\overset{|}{O} \end{matrix} \longrightarrow Indigo + \begin{matrix} H-O \\ H-\overset{|}{O} \end{matrix}$$

Zu den häufigen Vorgängen dieser Art tritt nun noch der einer Abgabe von Wasserstoffatomen bei höherer Temperatur wofür wir als typisches Beispiel die Bildung des Baryumperoxydes

[1]) Über weitere Variationen dieses Schemas siehe unter „Metalle“, S. 94 dieser Schrift.

beim Erhitzen von baryumhydroxydhaltigem Baryumoxyd bei Gegenwart von Sauerstoff anführen.

$$Ba\langle {OH \atop OH} = Ba\langle {O \atop O}\rangle^{1)} + 2H \downarrow + O_2 = H_2O_2.$$

Im allgemeinen verlaufen die indirekten Autoxydationsprozesse rascher als die direkten. Der Grund dafür liegt in dem Umstand, daß die ersteren meist Reaktionen sind, die sich auf dem Ionenwege vollziehen. Bei zwei konkurrierenden Möglichkeiten wird daher meistens die indirekte Autoxydation bevorzugt.

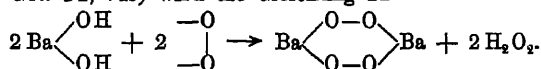
Alle Gesetzmäßigkeiten, welche im übrigen für die direkten Autoxydationserscheinungen gelten, müssen eo ipso für die Wirkung der indirekten Autoxydatoren sowie die daraus sich ableitenden sekundären Vorgänge Geltung besitzen.

Metalle.

Zink, Blei usw.

Darf es auch als feststehend gelten, daß bei von selbst verlaufenden Oxydationsprozessen die Metalle im trockenen Zustand den Sauerstoff direkt zu Peroxyden binden, also direkte Autoxydatoren sind, so lassen sich doch die Autoxydationsvorgänge der Metalle bei Gegenwart von anderen Stoffen, z. B. von Wasser, Säuren, Alkalien, Cyankalium, Glycerin usw., unter Berücksichtigung der von Nernst[2]), Bodländer[3]), Haber[4]) u. a. vertretenen Theorie der elektrochemischen Vorgänge meistens besser nach der in der teilweise schon von Traube und später auch von

[1]) Unter Annahme der Formel für Baryumperoxyd nach v. Baeyer (Ber. d. d. chem. Ges. 34, 743) wird die Gleichung zu:

$$2\,Ba\langle {OH \atop OH} + 2 \begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix} \longrightarrow Ba\langle {O-O \atop O-O}\rangle Ba + 2\,H_2O_2.$$

[2]) Nernst, Theoret. Chem., II. Aufl., S. 661.

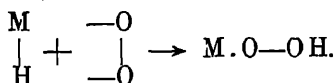
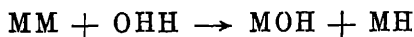
[3]) Bodländer, a. a. O., S 475.

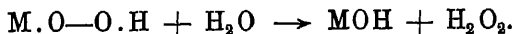
[4]) Zeitschr. f Elektrochem 7, 445

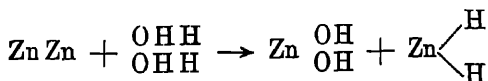
uns[1]) gegebenen Deutung erklären Es gehen vermöge der Lösungstension der Metalle diese in Form von positiv geladenen Metallionen in Lösung. Diese können durch negative Säureionen oder aber auf Kosten der Hydroxylionen des Wassers entladen und gebunden werden. Die Wasserstoffionen werden dadurch entladen zu sekundären Autoxydatoren und addieren sich an molekularen Sauerstoff unter Bildung von Wasserstoffperoxyd.

Der Vorgang der pseudoautoxydierenden Wirkung der Metalle kann auch unter Zwischenbildung von Metallhydroperoxyd erklärt werden in ähnlicher Weise wie bei der Autoxydation des Palladiumwasserstoffs, der Zinkalkyle usw. Dabei muß man von der von vielen adoptierten Vorstellung ausgehen, daß infolge der Entladung der positiven Wasserstoffionen durch das Metall die Wasserstoffatome in dem Metall wie beim Palladiumwasserstoff wenigstens vorübergehend gelöst oder legiert enthalten sind[2]). Dieses Produkt bildet nun den sekundären Autoxydator, an den sich der Sauerstoff zu einem Hydroperoxyd anlagert[3]):

$$MM + OHH \rightarrow MOH + MH$$

$$\begin{matrix} M \\ | \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} —O \\ | \\ —O \end{matrix} \rightarrow M.O—OH.$$

Letzteres setzt sich mit Wasser in bekannter Weise in Metallhydroxyd und Wasserstoffperoxyd um:

$$M.O—O.H + H_2O \rightarrow MOH + H_2O_2.$$

Beim Zink könnte man sich den Verlauf etwa folgendermaßen denken:

$$ZnZn + \begin{matrix} OHH \\ OHH \end{matrix} \rightarrow Zn \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + Zn \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown H \end{matrix}$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 1103.

[2]) Die Bildung solcher Wasserstofflegierungen bei Reduktionsprozessen ist nichts Auffallendes. Wir erinnern nur an die Bildung von Kupferwasserstoff bei Einwirkung von Zink auf eine schwefelsaure Lösung von Kupfersulfat (Schoor, Arch. neerland 12, 96; Dammer II, 2, S. 646) und andere Fälle. Siehe auch S. 95.

[3]) Über Zinkperoxydhydrate siehe Forcrand, Compt. rend. 134, 601. Chem. Centralbl. 1902, I, 849.

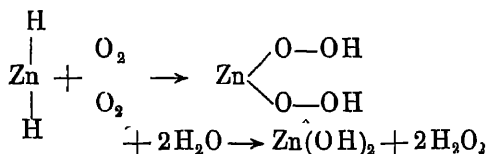
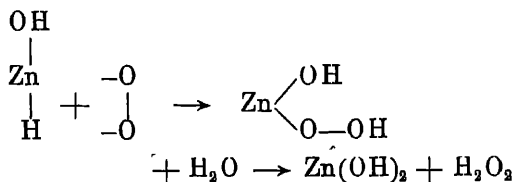
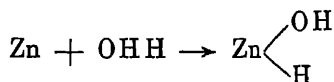
$$H{-}Zn{-}H + \begin{matrix} O_2 \\ O_2 \end{matrix} \longrightarrow Zn\begin{matrix} \diagup O{-}OH \\ \diagdown O{-}OH \end{matrix}$$

$$+ 2H_2O \longrightarrow Zn(OH)_2 + 2H_2O_2$$

Oder abgekürzt:

$$Zn + OHH \longrightarrow Zn\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown H \end{matrix}$$

$$OH{-}Zn{-}H + \begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix} \longrightarrow Zn\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown O{-}OH \end{matrix}$$

$$+ H_2O \longrightarrow Zn(OH)_2 + H_2O_2$$

Die Bildung des Zinkhydroperoxydes kann auch direkt auf dem Ionenweg aus Zink-, Wasserstoff- und Hydroxylionen und Sauerstoff gedeutet werden. In ähnlicher Weise vollzieht sich die von Traube[1]) beobachtete Autoxydation des Zinks in alkalischer Lösung.

Daß bei dem obigen Pseudoautoxydationsprozeß Wasserstoffperoxyd meistens nur in geringen Mengen auftritt, rührt daher, daß die betreffenden Metalle das Wasserstoffperoxyd zerstören unter Bildung von Hydraten oder Sauerstoff und Metall (Palladium, Platin usw.), eine durch Weltzien[2]) für Eisen, Aluminium, Magnesium, Thallium schon längst konstatierte und später auch an vielen anderen edeln und unedeln Metallen beobachtete Tatsache[3]).

Im Anschluß hieran muß auch noch an die zuerst von Schönbein[4]) beobachtete interessante Tatsache erinnert werden, daß Zink und Blei, mit Quecksilber amalgamiert, mit Wasser und sehr verdünnter Säure mehr Wasserstoffperoxyd geben als für

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 15, 659.

[2]) Lieb. Ann. 138, 129.

[3]) Siehe auch Dunstan, Proceed. Chem. Soc. 19, 150, Chem. Centralbl. 1903, II, S. 14; 1904, I, S. 152 und Moody, Proceed. Chem. Soc. 19, 157; Chem. Centralbl. 1903, II, S. 187; 1904, I, S. 152, 153

[4]) Verh. d. Naturf. Ges. Basel, N. F, Tl. II, S. 432, siehe auch Traube, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 2421.

sich allein, sowie daß sogar manche Metalle, wie Eisen, Chrom, Nickel, Kobalt, Mangan, für sich allein mit Wasser und Sauerstoff das Wasserstoffperoxyd gar nicht geben, wohl aber, wenn sie amalgamiert sind. Schönbein erklärt dies durch die stärkere Verteilung der autoxydierend wirkenden Metalle in Form der Amalgame, während Traube sie auf die Verminderung der reduzierenden Eigenschaften der zur Wirkung kommenden Metalle zurückführt. Wir erklären uns die erhöhte Bildung von Wasserstoffperoxyd entgegen der Annahme von Traube durch die mit der Amalgamform in Verbindung stehende Erhöhung der Dissoziation des wirksamen Metalls und die dadurch verursachte Beschleunigung des primären Prozesses der Bildung des Peroxyds gegenüber dem sekundären seiner Zersetzung. Es bestätigt sich also auch hier wieder die in zahlreichen Fällen, z. B. bei der Autoxydation des Goldes in Cyankalium, der Kobaltosalze usw., beobachtete Gesetzmäßigkeit, nach welcher sich um so mehr von dem Produkt des primären Prozesses bildet und nachweisen läßt, je schneller derselbe gegenüber den konkurrierenden sekundären Vorgängen verläuft.

Die Beobachtung, daß die Metalle unter den angegebenen Bedingungen Wasserstoffperoxyd bilden, hat zuerst Schönbein[1]) gemacht. Meissner[2]) faßt die Auffassung Schönbeins in folgenden Worten zusammen: „Diese Metalle wirken dadurch, daß sie die negative Elektrizität stärker anziehen als die positive, verteilend auf den neutralen Sauerstoff, während das Wasser, welches die positive Elektrizität stärker anzieht, dabei unterstützend wirkt: die genannten leicht oxydierbaren Metalle haben im natürlichen Zustande schon hinreichend starke Anziehung zur negativen Elektrizität, um unter Mitwirkung des auf die positive Elektrizität anziehend wirkenden Wassers dasselbe zu bewirken, was das weniger leicht oxydierbare Kupfer erst zu bewirken vermag, wenn ihm künstlich positive Spannung und damit stärkere Anziehung

[1]) Verhandl. d. Naturf. Ges. in Basel V (1843), S. 19; siehe auch bei Meissner, Unters. über d Sauerstoff, 1863, S. 258.

[2]) Meissner, Über den Sauerstoff; Hannover, Hahn, 1863, S. 258.

zur negativen Elektrizität, z. B. als positiver Elektrode eines durch Wasser geleiteten Stromes, erteilt ist, sofern es sich dabei dem elektrolytisch ausgeschiedenen neutralen Sauerstoff gegenüber befindet.“ Dieser scharfblickende Forscher hat sonach die wesentlichen bei der Pseudoautoxydation der Metalle verlaufenden Prozesse vollständig erkannt; da er aber von der Voraussetzung einer notwendigen Spaltung des Sauerstoffs in Ozon und Antozon ausging, muß, um ihn richtig zu verstehen, seine Erklärung des Gesamtvorgangs von dem Gesichtspunkt einer solchen Gegensätzlichkeit aus beurteilt werden. Die weitere Aufklärung dieser Vorgänge verdanken wir den schönen Untersuchungen Moritz Traubes, bezüglich deren wir auf die sehr verdienstvolle Sammlung seiner Abhandlungen von Hermann und Wilhelm Traube[1]) verweisen.

Kupfer.

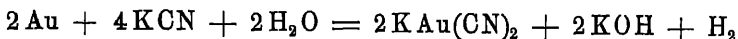
Bei dem Kupfer kommt die Rolle des metallischen Pseudoautoxydators noch deutlicher als beim Zink zum Vorschein. Dieses ist gegenüber molekularem Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser so gut wie völlig indifferent[2]). Setzt man dagegen dem Wasser Schwefelsäure zu, so wird die Bildung des sekundären Autoxydators ermöglicht, indem die negativen Säureionen die Bildung von positiven Wasserstoffionen zur Folge haben, so daß beim Hinzutritt des Metalls der Wasserstoff entladen und unter Bildung reichlicher Mengen Wasserstoffperoxyd oxydiert wird. Eine Anhäufung des letzteren ist aber dadurch verhindert, daß das Kupfer in saurer Lösung unter Zerstörung des Wasserstoffperoxyds selbst als Kupfersulfat in Lösung geht.

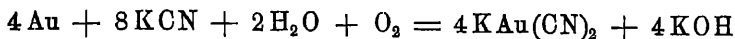
Auch bei Kupfer geht bekanntlich die Autoxydation in Gegenwart von Ammoniak, auch von Ammoniumkarbonat vor sich[2]), doch wird dabei das gebildete Wasserstoffperoxyd zerstört.

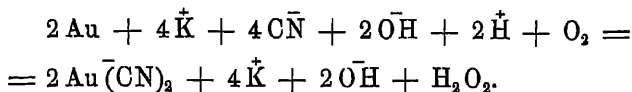
[1]) Berlin, bei Mayer u Müller, 1899, sowie auf die Publikation in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1882 (15) bis 1892 (26).
[2]) Traube, Ber. d. deutsch. chem Ges 18, 1887.

Gold in Cyankalium.

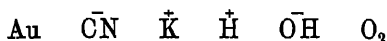
Mac Arthur, der Erfinder des Verfahrens der Extraktion des Goldes mittels Cyankalium, hat für diesen Prozeß die folgende Reaktion zugrunde gelegt:

$$2\,Au + 4\,KCN + 2\,H_2O = 2\,KAu(CN)_2 + 2\,KOH + H_2$$

Maclaurin, Goyder u. a. wiesen aber nach, daß bei diesem Prozeß Luftsauerstoff mitwirken muß, entsprechend der Gleichung:

$$4\,Au + 8\,KCN + 2\,H_2O + O_2 = 4\,KAu(CN)_2 + 4\,KOH$$

Erst durch die Untersuchungen Bodländers[1]) wurde die Erkenntnis des Reaktionsverlaufes ermöglicht. Dieser wies nach, daß dabei fast ebensoviel (bis 72 Proz.) Sauerstoff aktiviert wird als gebunden, und daß dieser aktive Sauerstoff als Wasserstoffperoxyd auftritt. Daraus leitete er unter Berucksichtigung der Dissoziationstheorie folgenden Vorgang ab:

$$2\,Au + 4\,\overset{+}{K} + 4\,\overset{-}{CN} + 2\,\overset{-}{OH} + 2\,\overset{+}{H} + O_2 =$$
$$= 2\,\overline{Au(CN)_2} + 4\,\overset{+}{K} + 2\,\overset{-}{OH} + H_2O_2.$$

Es spielt also, analog wie bei den vorstehend besprochenen Metallen Zink und Kupfer, das Gold bei der Lösung in Cyankalium bei Gegenwart von Luft die Rolle eines Pseudoautoxydators.

Haben wir das System Au + KCN + Luft (+ H_2O), so haben wir nebeneinander:

$$Au \quad \overset{-}{CN} \quad \overset{+}{K} \quad \overset{+}{H} \quad \overset{-}{OH} \quad O_2$$

Gold vereinigt sich — analog wie oben das Zink mit OH-Ionen oder das Kupfer mit SO_4-Ionen — mit den in der Lösung befindlichen Cyanionen. Wir haben also.

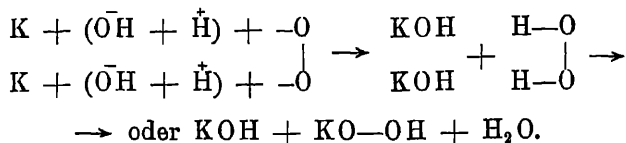
1. Bildung des sekundären Autoxydators K resp. H durch den Pseudoautoxydator Au.

$$2\,Au + 2\,KCN = 2\,AuCN + 2\,K \text{ (sekundärer Autoxydator)}$$
$$2\,AuCN + 2\,KCN = 2\,KAu(CN)_2.$$

2. Vorgang der Autoxydation durch den sekundären Autoxydator K.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 583.

$$\begin{array}{l} K + (\bar{O}H + \overset{+}{H}) + -O \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ K + (\bar{O}H + \overset{+}{H}) + -O \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} KOH \\ \\ KOH \end{array} + \begin{array}{l} H-O \\ \quad\;\; | \\ H-O \end{array} \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{ oder } KOH + KO-OH + H_2O.$$

Dieser Prozeß wäre aber gar nicht bemerkbar, wenn nicht einerseits durch die Bildung von $KAu(CN)_2$, d. h. von komplexen goldhaltigen Ionen $Au(CN)_2$, anderseits durch das Wegfangen der K- bzw. H-Ionen durch den Sauerstoff der Nachschub der immer nur in sehr geringen Mengen in der Lösung vorhandenen Au-Ionen ermoglicht wäre.

Der Lösungsprozeß kommt aber trotz Vorhandensein von Cyankalium und Luft endlich zum Stillstand, wenn aus der gebildeten komplexen Goldverbindung so viel Au-Ionen ausgestoßen werden, als zur Herstellung des Gleichgewichts erforderlich ist[1]).

Es findet also auch hierbei — wie bei Zink und Kupfer — nicht eine Autoxydation des Goldes (des Pseudoautoxydators) statt, sondern eine Autoxydation des indirekten Autoxydators, d. h. des Kaliums bzw. des Wasserstoffs.

Hiernach schließen wir uns in der Hauptsache der von Bodländer gegebenen Deutung dieses Vorganges an. Die von uns früher als Hauptvorgang angenommene primäre Bildung eines Goldperoxydes findet nur in geringem Maße, insoweit das Gold mit einer minimalen Oxydschicht bedeckt ist, statt, ist also nur nebensächlich. Die neuerdings beobachtete Löslichkeit des Platins in Cyankalium ohne Sauerstoffmitwirkung wäre auch nach Analogie der Annahme einer primären Bildung von Goldperoxyd nicht zu erklären[2]).

Von großem Interesse ist deshalb die Beobachtung Glasers[3]), daß metallisches Platin bei gewöhnlicher Temperatur langsam,

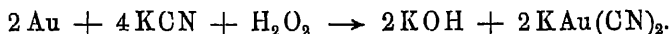
[1]) Ostwald, Allgem. Chem, III. Aufl., S. 754. Das gebildete komplexe $KAu(CN)_2$ dissoziiert nicht bloß in $K + Au(CN)_2$, sondern das letztere seinerseits auch, wenngleich nur in geringer Menge, in $Au + 2\,CN$.

[2]) Über den möglichen quantitativen Verlauf des Prozesses der Ausscheidung von Wasserstoff aus Cyankaliumlosung durch Gold ohne Mitwirkung freien Sauerstoffs siehe bei Bodländer (Ber. d deutsch. chem Ges. 36, 3944).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 11.

bei höherer Temperatur schneller in wässeriger Cyankaliumlosung unter Entwickelung von Wasserstoff gelöst wird[1]).

Analog wie bei der Pseudoautoxydation des Zinks, Kupfers usw. verschwindet bei der Lösung des Goldes das Wasserstoffperoxyd infolge einer sekundären Einwirkung des Metalles bei Gegenwart von Cyankalium. In der Tat hat Bodländer[2]) gefunden, daß das Wasserstoffperoxyd je nach den äußeren Bedingungen in wechselnden Mengen entsteht, und zwar in um so größeren, je schneller seine Bildung durch die Auflösung des Goldes erfolgt, weil andernfalls das primar gebildete Wasserstoffperoxyd zur Auflosung des übrigen Goldes verbraucht wird nach dem sekundären Vorgang:

$$2\,Au + 4\,KCN + H_2O_2 \longrightarrow 2\,KOH + 2\,KAu(CN)_2.$$

In diesem Verhalten liegt sonach eine auffallende Analogie vor zu dem oben besprochenen Fall der Erhöhung der Wasserstoffperoxydbildung infolge der Ersetzung der Metalle durch ihre Amalgame, worin wir — entgegen der Annahme von Traube — nicht eine Verminderung der reduzierenden Wirkung, sondern eine Beschleunigung der Auflosung des Metalls, also der Wasserstoffperoxydbildung gegenüber der Zersetzung desselben erblicken (siehe S. 97, sowie ferner S. 53 u. f.).

Ungesättigte Metallverbindungen.

In den vorhergehenden Betrachtungen wurde an verschiedenen Beispielen gezeigt, wie die Metalle infolge ihres Bestrebens, sich mit anderen Atomen oder Atomkomplexen abzusättigen, die Eigenschaft besitzen, leicht sekundäre Autoxydatoren entstehen zu lassen, also die Rolle von Pseudoautoxydatoren zu spielen. Diese Eigenschaft bleibt ihnen erhalten, wenn sie in Form von Verbindungen teilweise abgesättigt sind und der ungesättigte Charakter des Metalls noch deutlich erhalten ist. Zahlreiche Metallsalze, Metallhydroxyde usw. sind bekanntlich als solche „ungesättigte

[1]) Siehe auch die Arbeit von R. Ruer über elektrolytische Auflösung von Platin durch Wirkung des Wechselstroms (Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 235)

[2]) Zeitschr f. angew. Chem 1896, S 584/85.

Metallverbindungen" anzusehen und kennzeichnen sich dadurch, daß das Metall derselben fähig ist, leicht in eine höhere Oxydationsstufe überzugehen.

Schon seit langer Zeit ist bekannt, daß die Gegenwart geringer Mengen der verschiedenartigsten Metallsalze den Sauerstoff der Luft zu aktivieren, oder doch seine oxydierende Wirkung zu beschleunigen vermag. So z. B. weiß jeder, daß durch die Gegenwart von Manganosalzen, Ferrosalzen, Kupfersalzen usw. gewisse Oxydationsprozesse herbeigeführt oder beschleunigt werden, sowie daß den Eisensalzen im pflanzlichen und tierischen Organismus eine derartig wichtige Rolle zukommt. An einer ganzen Reihe von Beispielen hat Peters[1]) die Oxydationsfähigkeit dieser ungesättigten Metallverbindungen von elektrochemischen Gesichtspunkten aus zu erklären versucht. Seine Auffassung charakterisiert sich für unsere Zwecke am besten in der Bemerkung über den Zustand einer Lösung von Chromosalz: „Man kann eine solche reine Lösung von Chromosalz als übersättigt in bezug auf Wasserstoff betrachten; sobald das Platin (eine platinierte Platinelektrode) hineingebracht wird, wird dieser Übersättigungszustand aufgehoben und die Wasserstoffentwickelung beginnt." Ganz besonders eingehend und erfolgreich aber hat Manchot den chemischen Verlauf der Oxydationsvorgänge bei Einwirkung freien Sauerstoffs auf ungesättigte Metallsalze experimentell bearbeitet.

Als ein sehr lehrreiches Beispiel, an dem sich die einzelnen Phasen der Reaktion deutlich erkennen lassen, hat sich dabei das Kobaltcyanür erwiesen.

Kobaltoverbindungen.

Manchot[2]) hat gefunden, daß, wenn man auf eine wässerige Lösung von Kobaltocyankalium (Kobaltsulfat + Cyankalium) Luft einwirken läßt, doppelt so viel Sauerstoff absorbiert wird, als zur Überführung desselben in Kobalticyankalium erforderlich ist, daß ferner in der Oxydationsflüssigkeit sich mittels Titansäure oder

[1]) Zeitschr. f. physikal Chem. 26, 193.

[2]) Manchot und Herzog, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 1742, Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 397.

mittels Chromsäure und Äther deutlich Wasserstoffperoxyd nachweisen läßt; ferner, daß bei einem schnellen Verlauf der Reaktion eine der Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs entsprechende Menge desselben in Form von aktivem, superoxydartigem Sauerstoff vorhanden ist, während bei entsprechender Verlangsamung des Prozesses die Menge desselben zurücktritt.

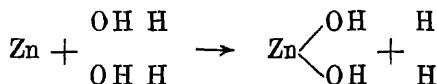
Er nimmt an, daß bei genügend schnellem Verlauf der gesamte aufgenommene Sauerstoff am Schluß der Reaktion in Form von Wasserstoffperoxyd in der Oxydationsflüssigkeit vorliegt.

Zur Entscheidung der Frage, ob die von ihm angenommene Bildung von Wasserstoffperoxyd das Produkt eines primären Vorganges sei, oder aber die Folge einer Umsetzung eines primär gebildeten Kobaltperoxydes, erhitzte er Kobaltcyankaliumlösung, die einen Überschuß von Cyankalium enthielt, unter sorgfältigem Luftabschluß etwa $^3/_4$ Stunden lang zum Kochen und stellte fest, daß sich dabei Wasserstoff entwickelt und daß das Volumen desselben demjenigen des bei der Oxydation mittels Luft absorbierten Sauerstoffs gleich sei. Manchot nimmt also mit Recht an, daß bei diesem Vorgang der Sauerstoff nicht an das Kobaltcyanür, sondern an Wasserstoff tritt[1]).

Wie bei der oben entwickelten sauerstoffübertragenden Wirkung der Metalle spielt hierbei das Kobaltocyankalium als ungesättigte Metallverbindung ebenso wie die Metalle nicht die Rolle eines Autoxydators, sondern die eines Pseudoautoxydators, d. h. Kobaltcyankalium überträgt den Luftsauerstoff nur infolge seines Vermögens, mit Cyankalium und Wassar den sekundären Autoxydator Kalium, bzw. zum Schluß den tertiären Autoxydator Wasserstoff zu bilden.

Ebenso wie durch Metall als Pseudoautoxydator aus einem zweiten Körper, wie Wasser, Säure, Cyankalium usw., der sekundäre Autoxydator gebildet wird:

[1]) Auf die schon bekannte Tatsache, daß eine Lösung von Kobaltocyankalium beim Erwärmen unter Luftabschluß unter Wasserstoffentwickelung in Kobalticyankalium übergeht, hat bereits Peters hingewiesen und gezeigt, daß diese Wasserstoffentwickelung auch ohne Erhitzen erfolgt, wenn man in die Lösung eine platinierte Elektrode einführt (Zeitschr. f. physik. Chem. 26, 217).

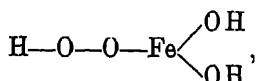
$$Zn + \begin{matrix} OH\ H \\ OH\ H \end{matrix} \rightarrow Zn\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$$

läßt sich die Bildung des sekundären Autoxydators (Kalium bzw. Wasserstoff) durch das metallisch wirkende ungesättigte Kobaltocyankalium zum Ausdruck bringen:

$$\underset{|}{Co(CN)_2} + KCN + HOH \longrightarrow Co(CN)_3 + K + OH + H$$

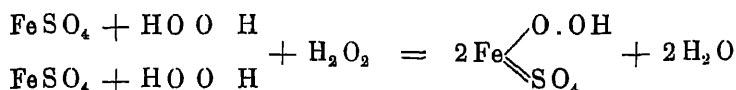
K bzw. H → indirekter Autoxydator

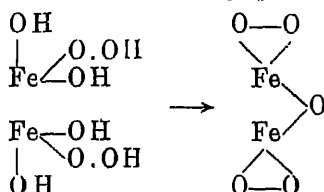
An diesen indirekten Autoxydator lagert sich nun der molekulare Sauerstoff an.

Außer diesen Hauptreaktionen spielen sich je nach äußeren Bedingungen der Konzentration, Temperatur, Schnelligkeit der konkurrierenden Vorgänge manchmal auch noch Nebenreaktionen ab, durch welche das Gesamtresultat sich umgestaltet. So können sich in der Lösung trotz primärer Bildung von Wasserstoffperoxyd neben diesem, zum Teil aus diesem, sekundäre Superoxydhydrate bilden und in der Lösung neben Wasserstoffperoxyd auch peroxydartige Verbindungen des Kobalts enthalten sein, Wirkungen ähnlicher Art, wie sie Manchot[1]) bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Ferrosulfat beobachtet hat. Derselbe hat gefunden, daß, wenn man Wasserstoffperoxyd bei 0° auf Ferrosulfat einwirken läßt, auf 1 Mol. Ferrosalz nahezu $1^1/_2$ Mol. Wasserstoffperoxyd unter Bildung einer superoxydartigen Verbindung verbraucht werden, die auf 1 At. Eisen 1 At. aktiven Sauerstoff enthält und diesen bei Oxydationsprozessen unter Bildung von Eisenoxyd abgibt. Diese Verbindung entspricht unserer Auffassung nach am besten der Formel $HO—O—Fe = SO_4$ oder, in Form des Hydroxydes ausgedrückt, der Formel:

$$H—O—O—Fe\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix},$$

deren Bildung durch folgende Gleichung sich darstellen läßt:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2479.

$$\begin{matrix} FeSO_4 + HOO\ H \\ FeSO_4 + HOO\ H \end{matrix} + H_2O_2 = 2\,Fe\begin{matrix} \diagup O.OH \\ \diagdown SO_4 \end{matrix} + 2\,H_2O$$

Diese Darlegung steht in vollkommener Übereinstimmung mit den von Manchot gefundenen Zahlen und entspricht dem dabei festgestellten Äquivalentverhältnis Fe_2O_5:

$$\begin{matrix} OH \\ | \\ Fe \begin{matrix} \diagup O.OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \\ \\ Fe \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown O.OH \end{matrix} \\ | \\ OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} O—O \\ \diagdown\ \diagup \\ Fe \\ \diagdown \\ \quad O \\ \diagup \\ Fe \\ \diagup\ \diagdown \\ O—O \end{matrix}$$

Außer diesem Prozeß findet auch bei der Autoxydation des Kobaltcyanürs die die Autoxydation und die Pseudoautoxydation stets begleitende Wirkung des peroxydartigen Sauerstoffs auf den Autoxydator oder Pseudoautoxydator statt, und es hängt wieder nur von der verschiedenen Geschwindigkeit der Hauptreaktion und dieser sekundären Reaktion ab, in welcher Menge, bzw. ob überhaupt bei diesem Vorgang der superoxydartige Sauerstoff erhalten bleibt oder nicht. Beim Kobaltocyanür läßt sich je nach den äußeren Bedingungen der aktive Sauerstoff in verschiedener Menge in Superoxydform nachweisen.

Ferroverbindungen.

In die gleiche Kategorie von Sauerstoffwirkungen gehört auch die Aufnahme des gasförmigen Sauerstoffs durch Ferrosalze. Auch bei diesen spielt das Metallsalz die Rolle eines ungesattigten Metalls, also des Pseudoautoxydators, nur laßt sich das gebildete Superoxyd nicht nachweisen, weil es durch den raschen Verlauf der sekundären Reaktion verschwindet. Dagegen läßt es sich indirekt nachweisen, wenn man einen Acceptor hinzufügt, welcher noch schneller als das ungesättigte Metallsalz den aktivierten Sauerstoff aufzunehmen imstande ist. So fand Manchot, welcher die Oxydation der Ferroverbindungen studiert hat [1]), daß dabei kein superoxydartiger Sauerstoff als solcher nachweisbar ist, daß

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 404, 420

derselbe aber in Gegenwart eines als energischer Acceptor wirkenden Überschusses von arseniger Säure in stark alkalischer Lösung sich indirekt quantitativ bestimmen läßt.

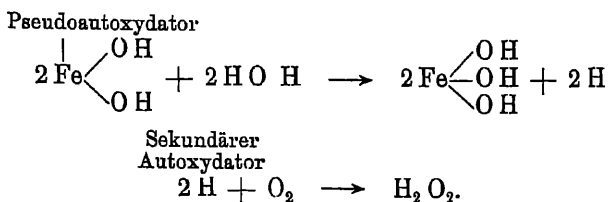
Manchot erinnert mit Recht daran[1]), daß bei diesem Oxydationsvorgang, wie dies schon früher von Spring[2]), besonders aber von Bodländer[3]) und auch von Bredig[4]) betont worden ist, die Annahme einer ursachlichen Wirkung der hydrolytischen Komponenten durch eine Reihe von Tatsachen bestätigt und also wahrscheinlich richtig sei. Dafür spricht die Beschleunigung der Oxydation durch alle die Hydrolyse verstärkenden Mittel (schwache Säuren, Schwächung der Säure durch Alkalizusatz usw.) und die Verlangsamung der Oxydation durch einen Zusatz der die Hydrolyse zurückdrängenden Säuren oder Salze mit gleicher Säure.

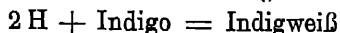
Wie bei den sonstigen reduzierenden Wirkungen der Eisenoxydulverbindungen, z. B. der Reduktion des Indigos, der Nitroverbindungen usw., besteht die Funktion derselben in der Lieferung additionsfähiger Wasserstoffatome bzw. -Ionen, welche sich durch die Absättigung der ungesättigten Metallverbindung $Fe(OH)_2$ (hydrolytische Komponente) bilden. Diese addieren sich nun, wie bei der indirekten Autoxydation der Metalle, sowie des oben besprochenen Kobaltocyanürs unter Bildung von Wasserstoffperoxyd an den molekularen Sauerstoff:

Pseudoautoxydator

$$2\,Fe\!\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{smallmatrix} + 2\,HOH \longrightarrow 2\,Fe\!\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown OH\end{smallmatrix} + 2\,H$$

Sekundärer Autoxydator

$$2\,H + O_2 \longrightarrow H_2O_2.$$

Analog wie bei der Reduktion von Indigo:

$$2\,H + \text{Indigo} = \text{Indigweiß}$$

Ebenso wie bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Eisenverbindungen superoxydartige Körper entstehen, wird sich auch

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 418 u. 419 Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2489

[2]) Bull. de l'acad. royale de Belgique (3) 30, 32

[3]) a. a. O., S. 436.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 280.

bei der Autoxydation der Eisensalze als sekundäres Produkt ein Peroxydhydrat gleicher Art bilden[1]), durch welches die sekundäre Reaktion (mit dem Ferrohydrat), bestehend in der Abgabe des aktiven Sauerstoffs, sich mit einer Geschwindigkeit vollzieht, die größer ist als die des Hauptvorganges der Wasserstoffperoxydbildung. Die sekundäre Bildung dieser peroxydhydratartigen Eisenverbindungen, sowie deren mutmaßliche Loslichkeit in alkalischem Wasser in Verbindung mit der leichten Abspaltung und der schnellen Übertragung ihres Superoxydsauerstoffs an noch vorhandene Ferroverbindungen bilden die Ursache, weshalb der peroxydartige Sauerstoff an dem Autoxydationsvorgang bis jetzt nicht direkt beobachtet werden konnte, und weshalb man auch bei Autoxydation unter gewöhnlichen Umständen keinen Mehrverbrauch an Sauerstoff beobachtet hat, als zur Bildung der entsprechenden Ferriverbindung nötig ist. Die Bedingungen, unter denen die Autoxydation verläuft, sind eben hier zugleich auch diejenigen, unter denen das oben erwähnte Peroxydhydrat nicht erhalten bleiben kann.

Kupferverbindungen.

Die autoxydierende Wirkung der Kupferverbindungen ist durch eine ganze Zahl von Fällen längst bekannt. So weiß man, daß durch Luft große Mengen von Traubenzucker unter Mitwirkung von ammoniakalischer Kupferlösung oxydiert werden können, und Traube hat nachgewiesen, daß bei der Autoxydation der letzteren Ammoniak zu Nitrit oxydiert wird. Auch stellte derselbe fest, daß eine schwach salzsaure Kupferchlorurlösung beim Schütteln mit Luft reichlich Wasserstoffperoxyd gibt[2]). Von dieser übertragenden Eigenschaft der Kupferverbindungen wird bekanntlich auch ausgedehnter Gebrauch gemacht. Lothar Meyer[3]) weist darauf hin, daß die Oxydation der schwefligen Säure mittels Luft durch die Gegenwart von Kupfersalzen erheb-

[1]) Selbstverstandlich kann dieses Peroxydhydrat auch auf dem Ionenweg als primäres Produkt entstanden gedeutet werden.

[2]) Ber d. deutsch. chem. Ges. 15, 671.

[3]) Ibid 20, 3060.

lich beschleunigt werde und A. Titoff[1]) bemerkt neuerdings auf Grund seiner Studien der Oxydation von Natriumsulfitlösungen, daß Kupfersulfat ein positiver Katalysator von enormer Stärke ist. 1 Mol. in einer Milliarde Liter Wasser bewirkt noch deutliche Beschleunigung; die Wirkung ist der Menge des zugesetzten Kupfers proportional und 30 mal größer als diejenige der empfindlichsten bis jetzt bekannten Katalysatoren. Schützenberger und Riesler[2]) geben an, daß ammoniakalische Kupferoxydullösung beim Vermischen mit sauerstoffhaltigem Wasser doppelt so viel Sauerstoff aufnimmt, als zur Bildung des Kupferoxydes nötig wäre. Diese Beobachtung wurde von Tiemann und Preusse[3]), desgleichen von König und Krauch[4]) bestätigt.

Julius Meyer[5]) stellte fest, daß die Aufnahme von doppelt so viel Sauerstoff, als zur Bildung des Kupferoxydes nötig ist, bei den Versuchen von Schützenberger und Riesler nur auf die Gegenwart des Natriumsulfits, also eines Acceptors, zurückzuführen sei und daß ohne den letzteren nur etwa halb so viel Sauerstoff aufgenommen werde. Wir nehmen an, daß der Vorgang der Autoxydation durch Cuproverbindungen in der gleichen Weise verläuft wie bei den Kobalto- und Ferroverbindungen, also unter primärer Bildung von Wasserstoffperoxyd unter Absättigung der Kupferoxydulverbindung durch Hydroxylionen[6]). Der Grund, weshalb Jul. Meyer kein Peroxyd nachweisen konnte, liegt jedenfalls darin, daß seine Versuche unter Bedingungen vor sich gingen, bei denen der sekundäre Prozeß der Sauerstoffübertragung, gerade wie bei den Ferrosalzen, unter Selbstoxydation viel rascher verlief als der primäre der Wasserstoffperoxydbildung.

Bei der Luftoxydation von Aminen und Phenolen, insbesondere deren Gemischen, wie z. B. bei der Indophenolbildung, leisten ammoniakalische Kupferlösungen ausgezeichnete Dienste.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 641.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 678. Bull. soc. chim. 1873, 20, 154.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1768.
[4]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 19, 259.
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 3952.
[6]) Selbstverständlich kann sich auch hierbei durch sekundäre Einwirkung ein Kupferhydroperoxyd bilden.

Nickelverbindungen.

Analog den ungesättigten Eisenverbindungen verhalten sich auch die entsprechenden Nickelverbindungen. Wicke[1]) gibt an, daß alkalihaltiges Nickelhydroxydul durch schweflige Säure und Luft unter Bildung von Sulfat und Sesquioxyd geschwärzt wird, desgleichen beim Schütteln eines Gemisches von Sulfit und alkalischem Nickeloxydulhydrat mit Luft. Weitere Versuche hierüber haben Haber und Bran[2]) angestellt. Sie bestätigten zunächst den Befund von W. Schultze[3]), daß Nickelsesquioxyd mit Natriumsulfit in Nickelhydroxydul übergeht, wobei das Sulfit zu Sulfat oxydiert wird. Unter Zugrundelegung dieser Reaktion gelang es ihnen in schöner Weise, die Abgabe des primär aufgenommenen Sauerstoffs zu demonstrieren.

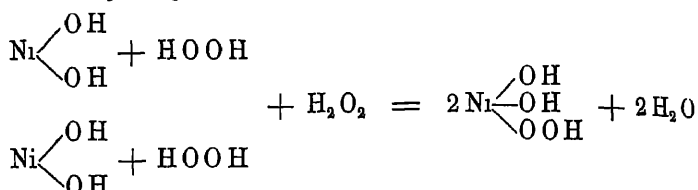
Der Autoxydationsvorgang verläuft hier wie beim Eisenhydroxydul in der Weise, daß eine ungesättigte metallische Valenz des Nickels sich durch eine Hydroxylgruppe absättigt, dabei Nickelsesquioxyd bildet, während der abgestoßene Wasserstoff sich an den Sauerstoff addiert. Ist bei Abwesenheit von kaustischem Alkali, wie bei den Versuchen von Wicke, sowie von Haber und Bran, eine ein bestimmtes Maß nicht uberschreitende Menge von Sulfit zugegen, so tritt bei diesem Prozeß als primäres Produkt nur das schwarze Nickelsesquioxyd in die Erscheinung, während das Wasserstoffperoxyd unter diesen Umständen durch die Oxydation des Natriumsulfits zu Sulfat verbraucht wird.

Nimmt man nach Haber und Bran einen Überschuß von Natriumsulfit, oder ersetzt man die Soda durch Ätzkali, so beobachtet man nur eine Oxydation des Natriumsulfits zu Sulfat, während das Nickelhydroxydul scheinbar unverändert bleibt, weil, wie schon weiter vorn angeführt wurde, das Nickelsesquioxyd die Eigenschaft besitzt, sich unter gewissen Bedingungen mit Sulfit zu Nickelhydroxydul zu reduzieren.

Ein bei der Autoxydation des Nickelhydroxyduls unter ge-

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1865, S 89 u. 305.
[2]) Zeitschr. f physik. Chem 35, 84.
[3]) Zeitschr. f. Chem. 1865, S. 91.

wissen Umständen möglicher Vorgang ist die schon beim Kobalt besprochene Bildung eines Peroxydhydrates durch Einwirkung von Nickelhydroxydul auf Wasserstoffperoxyd [1]):

$$\left.\begin{array}{l} Ni\begin{array}{l}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{array} + HOOH \\ Ni\begin{array}{l}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{array} + HOOH \end{array}\right\} + H_2O_2 = 2\,Ni\begin{array}{l}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown OOH\end{array} + 2\,H_2O$$

Selbstverständlich ist eine Verbindung wie das obige Nickelperoxydhydrat sehr unbeständig; insbesondere wird es, wie die meisten Peroxydhydrate, mit Wasser leicht unter Bildung von Wasserstoffperoxyd hydrolytisch spaltbar sein.

Chromoverbindungen.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Aufnahme des molekularen Sauerstoffs durch Chromoverbindungen. Während aber bei dem Kobaltocyankalium die einzelnen Phasen der Reaktion sich deutlich erkennen und direkt nachweisen lassen, beim Eisen dieser Nachweis nur indirekt gelingt, ist es bis jetzt bei den Chromoverbindungen nicht möglich gewesen, weder direkt noch indirekt, diesen Vorgang quantitativ zu verfolgen. Manchot sucht mit Recht die Ursache dieser Erscheinungen in der Eigenschaft der Chromoverbindungen, die Rolle eines energisch wirkenden Acceptors — den er zutreffend als „Selbstacceptor" bezeichnet — spielen zu können. Bei Anwesenheit eines noch energischeren Acceptors als die Chromoverbindungen treten aber auch hier die Symptome von Zwischenwirkungen deutlich hervor. So macht Manchot [2]) darauf aufmerksam, daß wenn man bei der Darstellung von Chromoacetat das Oxydulsalz mit Alkohol auswäscht, ohne durch Eis zu kühlen, und mit den Alkoholdämpfen Luft durch das Präparat saugt, dieses plötzlich anfängt zu rauchen und unter Oxydbildung einen starken Aldehydgeruch verbreitet.

[1]) Diesbezüglich siehe auch Haber und Bran a. a. O., S. 86 u. 87
[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 27, 431.

Der metallische Charakter der Chromoverbindungen als derjenige von ungesättigten Metallverbindungen, so insbesondere auch die Wasserstoffentwickelung bei Einwirkung von Säuren auf Chromosalze ist schon lange bekannt.

Peters[1]) macht, wie oben bemerkt, darauf aufmerksam, daß schon das Hineinbringen einer platinierten Platinelektrode in eine Chromolösung genügt, um eine prompte Wasserstoffentwickelung hervorzurufen, und Berthelot[2]) bemerkt ebenfalls, daß beim Schütteln von Gasen mit Chromoverbindungen behufs Befreiung von Sauerstoff sich Wasserstoff bildet, besonders wenn noch ganz geringe Mengen von Säure dabei sind.

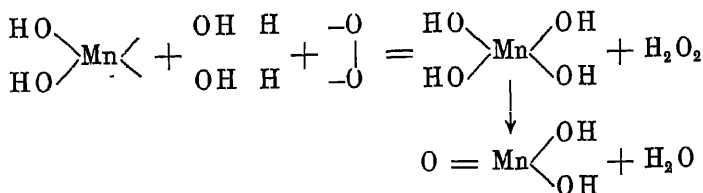
Manganoverbindungen.

Über die autoxydierende Wirkung der Manganoverbindungen liegen zahlreiche Beobachtungen vor. Der dabei sich abspielende Vorgang schließt sich in seinem Reaktionsmechanismus denjenigen der vorher besprochenen Fälle indirekter Autoxydation von ungesättigten Metallverbindungen an, und auch die Rolle des Mangans im lebenden Organismus beruht auf chemischen Prozessen gleicher Art.

Hierbei möge nur noch an die Regeneration des Braunsteins aus Manganoverbindungen bei dem sogenannten Weldonprozeß erinnert werden. Das ungesättigte Manganhydroxydul besitzt die Fähigkeit, Hydroxylgruppen aufzunehmen. Bei Berührung mit Luft werden die dabei abgestoßenen Wasserstoffatome durch den Luftsauerstoff gebunden und es entsteht das Tetrahydroxyd, bzw. das daraus gebildete „Manganperoxydhydrat", der sogenannte Braunstein:

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!>\!Mn\!<\!\begin{matrix} \cdot \\ \cdot \end{matrix} + \begin{matrix} OH & H \\ OH & H \end{matrix} + \begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix} = \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!>\!Mn\!<\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + H_2O_2$$

$$\downarrow$$

$$O = Mn\!<\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + H_2O$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 26, 217.

[2]) Chem. Centralbl. 1898, II, S 409. Ann Chim Phys. (7) 15, 289. Compt rend. 127, 24.

Das Wasserstoffperoxyd wird sekundär ebenfalls zur Oxydation von Manganhydroxydul zu „Braunstein" in weiter oben besprochenem Sinne verbraucht.

Cerosalze.

Zu den ungesättigten Metallverbindungen sind auch die Cerosalze bzw. deren Hydroxyde zu rechnen. Schon längst ist bekannt, daß das Cer zwei Reihen von Salzen bzw. Hydroxyden zu bilden vermag, die als Cero- und als Ceriverbindungen bezeichnet werden.

Die Ceroverbindungen besitzen gegenüber den Ceriverbindungen den Charakter ungesättigter Metallverbindungen. Dieser Charakter kommt in schöner Weise bei dem Verhalten der Ceroverbindungen gegenüber freiem Sauerstoff in Gegenwart von Wasser zum Ausdruck.

Gerade wie bei den Metallen und bei den übrigen ungesättigten Metallverbindungen äußert sich der metallische Charakter auch bei den Cerosalzen und den entsprechenden Hydroxyden in der Fähigkeit, in Gegenwart von freiem Sauerstoff in alkalischer Lösung Hydroxylgruppen unter Absättigung der noch disponibeln Valenzen aufzunehmen und in das hohere Oxyd überzugehen, wobei sich gleichzeitig die den Hydroxylgruppen entsprechenden Wasserstoffatome an den Sauerstoff unter Bildung von Wasserstoffperoxyd addieren:

$$\begin{array}{cccccc} (HO)_3Ce- & OH\,H & -O & & & \\ + & + & | & \longrightarrow & 2\,Ce(OH)_4 & + H_2O_2\;^{1)} \\ (HO)_3Ce- & OH\,H & -O & & & \end{array}$$

Ist ein Acceptor, z. B. arsenige Säure, zugegen, so resultiert nur die eine Reaktionshälfte (Ceriverbindung); die andere Hälfte, das Wasserstoffperoxyd, wird von der arsenigen Säure aufgenommen. Besitzt der Acceptor auch noch die Eigenschaft, Ceri- zu Cero-

[1]) Dieselbe Gleichung gilt auch für die Cerosalze, nur der Einfachheit halber ist als Beispiel das Cerohydrat gewählt.

verbindungen zu reduzieren, so wird der gesamte aufgenommene Sauerstoff an den Acceptor abgegeben:

$$A + O_2 \longrightarrow AO_2$$
$$AO_2 + B \longrightarrow AO + BO$$
$$AO_2 + 2B \longrightarrow A + BO + BO.$$

In eingehender Weise hat Job[1]) die Aufnahme und die Übertragung des molekularen Sauerstoffs durch alkalische Lösungen der Cerosalze studiert, und er demonstriert diese Vorgänge in ebenso einfacher als in die Augen springender Weise an den verschiedenen Farbungen der Cero-, Ceri- und Percerverbindungen, Versuche, welche sich ganz besonders zur Veranschaulichung der Übertragung des Sauerstoffs empfehlen.

In drei Parallelversuchen läßt er Luftsauerstoff einwirken auf

1. alkalische Cerosalzlösung für sich allein,

2. auf die gleiche Lösung in Gegenwart von arseniger Säure (unter den obwaltenden Bedingungen also ein Acceptor nur gegenüber Wasserstoffperoxyd, nicht gegenüber Ceriverbindungen),

3. auf die gleiche Lösung wie 1. in Gegenwart von Glukose (d. h. ein Acceptor, der neben der Wirkung auf Wasserstoffperoxyd auch noch Ceriverbindungen in Ceroverbindungen zu reduzieren vermag).

Lösung 1. färbt sich dabei dauernd rot, d. h. zeigt Bildung von Peroxyd;

Lösung 2. wird ebenfalls rot gefärbt, diese Färbung verschwindet aber beim Schütteln und geht in eine dauernde gelbe Färbung des Cerisalzes über;

Lösung 3. endlich wird zuerst infolge von Peroxydbildung ebenfalls orangerot gefarbt, entfärbt sich aber vollständig von selbst schon beim ruhigen Stehen infolge Rückbildung von Ceroverbindungen.

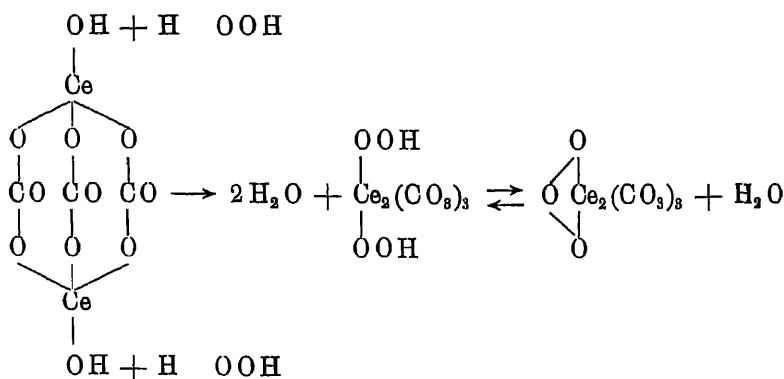
Nach den Angaben Jobs[2]) beruht die Orangerotfärbung auf

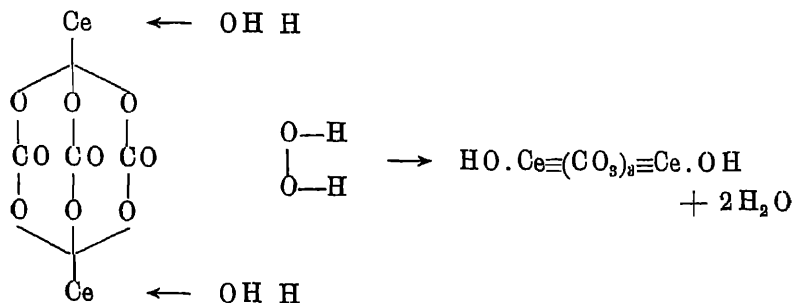
[1]) Compt. rend. **134**, 1052. Chem. Centralbl. 1902, I, S. 1311. Siehe auch Job, Wirkung von Ceroacetat und Lanthanacetat als Oxydationserreger, Compt. rend. **136**, 45. Chem. Centralbl. 1903, I, S. 433.

[2]) Ann. Chim. Phys (7) **20**, 253. Chem. Centralbl. 1900, II, S. 86; siehe auch Baur, Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 59.

der Bildung eines Peroxydes von der Zusammensetzung $Ce_2(CO_3)_3O_3$, $4K_2CO_3$, $12H_2O$, welche er aus der Lösung in Form von Kristallen erhalten hat.

Hier liegt ein Fall vor, wo die sekundäre Bildung eines Peroxydes bei der Autoxydation sehr deutlich zum Vorschein kommt. Wir erklären die Bildung der von Job isolierten Cerperoxydverbindung durch sekundäre Einwirkung des Wasserstoffperoxydes auf Ceri- bzw. Ceroverbindung, analog wie es auch bei den Kobalt- und bei den Eisenverbindungen stattfinden kann, und wie wir es weiter oben (siehe S. 104, 105 u. f.) dargelegt haben:

```
     OH + H   OOH
      |
      Ce
    / | \
   O  O  O                        OOH              O
   |  |  |                        |               /|
   CO CO CO  ⟶  2 H2O + Ce2(CO3)3  ⇄  O Ce2(CO3)3 + H2O
   |  |  |                        |               \|
   O  O  O                        OOH              O
    \ | /
      Ce
      |
     OH + H   OOH
```

Bei der Bildung des Peroxydes aus Ceroverbindungen nach der Methode von Job muß der vorstehenden Reaktion selbstverständlich noch die Umwandlung der Cero- in die Ceriverbindung durch Wasserstoffperoxyd vorausgehen:

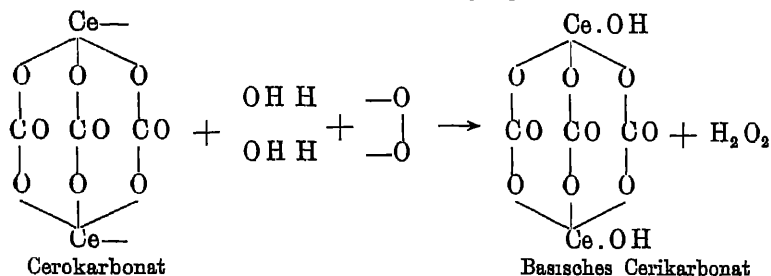
```
      Ce   ⟵   OH H
      |
    / | \
   O  O  O
   |  |  |        O—H
   CO CO CO       |      ⟶   HO.Ce≡(CO3)3≡Ce.OH
   |  |  |        O—H                         + 2 H2O
   O  O  O
    \ | /
      |
      Ce   ⟵   OH H
```

Sofern die von Job nachgewiesene Peroxydverbindung ein primäres Autoxydationsprodukt wäre, müßten auf 2 Atome Cer der Ceroverbindung 3 Atome Sauerstoff aufgenommen werden, wie dies Baur[1]) auf Grund seiner Messungen des absorbierten Sauerstoffs angenommen hat.

Da aber nach den Erfahrungen mit anderen ungesättigten Metallverbindungen ein anderer Verlauf der Reaktion wahrscheinlicher erschien, hat der Eine von uns[2]) die Versuche Baurs aufs sorgfältigste wiederholt, und dabei wurde in der Tat gefunden:

1. Auf zwei Ceroreste (zu je 1 At. Cer) wird nur 1 Mol. Sauerstoff absorbiert.

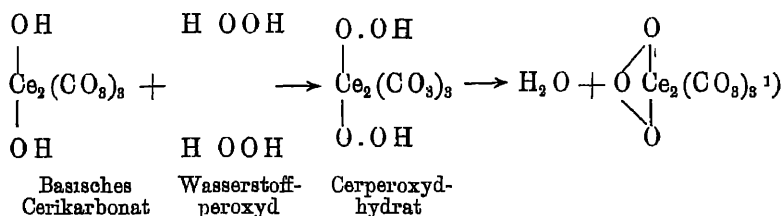
2. Der von Cerolösungen absorbierte Sauerstoff ist wie in allen analogen Fällen gegenüber gewöhnlichen Acceptoren hälftig aktiviert.

3. Das resultierende Peroxyd ist kein primäres Produkt, sondern ein sekundäres; seine Bildung ist die Folge der Einwirkung des bei der Autoxydation primär entstandenen Wasserstoffperoxydes. Der Autoxydationsvorgang ist sonach:

```
      Ce—                                              Ce.OH
   /   |   \                                         /   |   \
  O    O    O                                       O    O    O
  |    |    |        OH H     —O                    |    |    |
  CO   CO   CO   +          +   |     ——>           CO   CO   CO  +  H2O2
  |    |    |        OH H     —O                    |    |    |
  O    O    O                                       O    O    O
   \   |   /                                         \   |   /
      Ce—                                              Ce.OH
  Cerokarbonat                                   Basisches Cerikarbonat
```

Diese primären Produkte der Autoxydation werden aber durch die nachfolgende Wirkung des Wasserstoffperoxydes auf die gebildete Ceriverbindung in der Weise verändert, daß ein Teil der letzteren durch das Wasserstoffperoxyd in die von Job isolierte und von ihm genau untersuchte Peroxydverbindung übergeht, ein Vorgang, welcher sich etwa durch folgende Umsetzungen verdeutlichen läßt:

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 30, 251.
[2]) Engler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 2642.

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ Ce_2(CO_3)_3 \\ | \\ OH \end{array} + \begin{array}{c} H\,OOH \\ \\ \\ \\ H\,OOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} O.OH \\ | \\ Ce_2(CO_3)_3 \\ | \\ O.OH \end{array} \longrightarrow H_2O + \begin{array}{c} O \\ \diagup \| \\ O\;Ce_2(CO_3)_3 \\ \diagdown | \\ O \end{array}$$ [1]

Basisches Cerikarbonat	Wasserstoff- peroxyd	Cerperoxyd- hydrat

Letzteres Peroxyd ist aber die Verbindung Ce_2O_3, $(CO_3)_3$, welche Job als Doppelsalz mit $4K_2CO_3 + 12H_2O$ in der von ihm kristallisiert dargestellten Peroxydverbindung annimmt[2]).

Es steht außer Zweifel, daß bei Cerolosungen, ebenso wie bei Cupro-, Ferro- usw. Lösungen bei der gewöhnlichen Oxydation mit atomistischen Oxydationsmitteln die Absättigung von nur einem Äquivalent, also die Aufnahme von nur $^1/_2$ At. Sauerstoff durch 1 At. des Metalls möglich ist. Die hierbei resultierenden Lösungen der Cupri-, Ferri- und Ceriverbindungen verhalten sich bei weiteren Wirkungen atomistischer Oxydationsmittel als gesättigte Verbindungen und nur durch doppelten Umtausch gelingt es, z. B. mit Wasserstoffperoxyd, diese in sauerstoffreichere Verbindungen überzufuhren. Für sämtliche von uns studierten Fälle der Autoxydation gilt also der Satz (siehe S. 45,) daß „in dem allgemeinen Verlauf der Autoxydation bloß ein spezieller Fall der Autoxydation im allgemeinen zu erblicken ist, wobei statt der hemimolekularen (atomistischen) Wirkung des Sauerstoffs nur eine solche von Atompaaren, also von molekularem Sauerstoff anzunehmen ist". Die oben angeführten Ergebnisse bilden eine wichtige Bestätigung dieses Satzes.

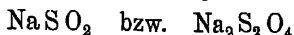
[1]) Durch den oben entwickelten Reaktionsmechanismus ist auch die von Job mit vollem Recht betonte Beobachtung erklart, daß die Menge des bei Autoxydation der Cerolösungen aufgenommenen Sauerstoffs immer kleiner ist, als dem Peroxyd entspricht. In der Tat könnte bei glatter Reaktionsfolge nur die Hälfte des in Form der Cerogruppe in die Reaktion eingeführten Cers in Peroxyd übergehen.

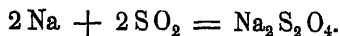
[2]) Baur hält in einer spateren Mitteilung (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 3038) seine frühere Angabe, wonach auf 2 At. Cer der Ceroverbindungen 3 At. Sauerstoff aufgenommen werden, zwar aufrecht, dahingehende sorgfältige Versuche, welche neuerdings im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind, haben jedoch die Aufnahme von nur 2 At. Sauerstoff auf 2 At. Cer außer Zweifel gestellt (Ber. d. deutsch. chem Ges. 37, 49).

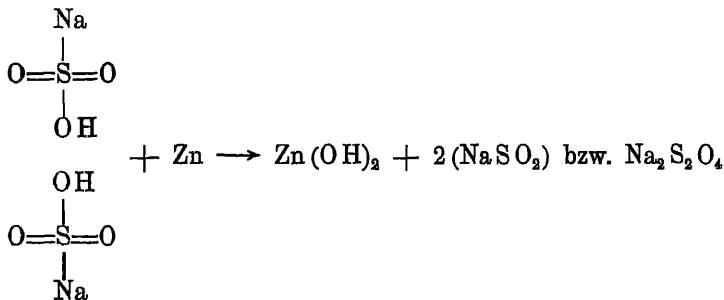
Hydroschweflige Säure.

In gleicher Weise wie Metalle und ungesättigte Metallsalze wirken auch andere Stoffe, die ebenso wie die Metalle unter Aufnahme von Hydroxyl oder von anderen Gruppen additionsfähige Spaltstücke, wie z. B. Wasserstoffatome (Ionen), liefern. Hierzu gehören die hydroschweflige Säure, Kohlenoxyd usw.

Bazlen und Bernthsen[1]) haben durch exakte Versuche nachgewiesen, daß der hydroschwefligen Säure die Formel

$$NaSO_2 \quad \text{bzw.} \quad Na_2S_2O_4$$

zukommt. Neuerdings hat Moissan[2]) diese Formel vermittelst der quantitativ verlaufenden Synthese aus Kaliumwasserstoff (KH) und schwefliger Säure bestätigt, und der Badischen Anilin- und Sodafabrik ist es gelungen (D. R.-P. Nr. 148125)[3]), Alkalihydrosulfite aus Alkalimetall (K oder Na) und Schwefeldioxyd[4]) darzustellen:

$$2\,Na + 2\,SO_2 = Na_2S_2O_4.$$

Demnach deuten wir die Bildung der hydroschwefligen Säure aus Bisulfit mit Zink in der Weise, daß das Bisulfit seine Hydroxylgruppe an das Zink abgibt:

$$\begin{array}{c} Na \\ | \\ O{=}S{=}O \\ | \\ OH \\ \\ OH \\ | \\ O{=}S{=}O \\ | \\ Na \end{array} + Zn \longrightarrow Zn(OH)_2 + 2\,(NaSO_2) \;\text{bzw.}\; Na_2S_2O_4$$

Wir nehmen daher auch an, daß die Oxydation der hydroschwefligen Säure in umgekehrter Richtung, also in der Aufnahme von Hydroxylgruppen verläuft und in der Bildung additionsfähiger

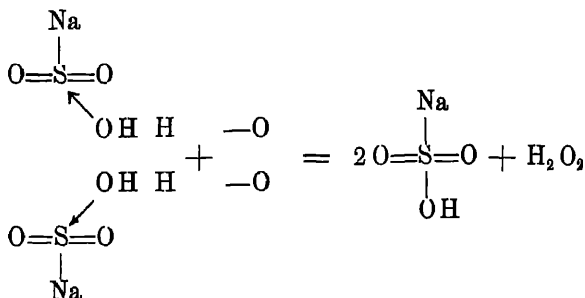
[1]) Ber. d deutsch. chem. Ges. **33**, 126.

[2]) Compt. rend. **135**, 647. Chem. Centralbl. 1902, II, S. 1354.

[3]) Chem. Centralbl. 1904, I, S. 229.

[4]) Bildung aus metallischem Zink mit SO_2 in Alkohol siehe bei Nabl, Monatshefte f. Chem **20**, 679.

Wasserstoffatome, die den indirekten Autoxydator repräsentieren, besteht:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; \mathrm{Na} \\ \quad\;\;\;| \\ \mathrm{O{=}S{=}O} \\ \quad\;\;\nwarrow \\ \qquad\;\; \mathrm{OH\;\;H} \\ \qquad\;\; \mathrm{OH\;\;H} \\ \quad\;\;\swarrow \\ \mathrm{O{=}S{=}O} \\ \quad\;\;\;| \\ \quad\;\; \mathrm{Na} \end{array} + \begin{array}{l} -\mathrm{O} \\ -\mathrm{O} \end{array} = 2\,\begin{array}{c} \mathrm{Na} \\ | \\ \mathrm{O{=}S{=}O} \\ | \\ \mathrm{OH} \end{array} + \mathrm{H_2O_2}$$

Wie aus dieser Gleichung ersichtlich ist, nehmen wir neben der Bildung von Wasserstoffperoxyd nicht eine primäre Bildung von pyroschwefligsaurem Natrium wie Bernthsen, sondern von Bisulfit an, welches letztere mit Ätznatron in das neutrale Sulfit übergeht.

Nach Schützenberger und Riesler[1]) nimmt eine Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium beim Schütteln mit lufthaltigem Wasser gerade doppelt so viel Sauerstoff auf, als für seine Umwandlung in Natriumbisulfit, das Endprodukt dieser Oxydation, erforderlich ist. Die überschüssig aufgenommene Hälfte des Sauerstoffs ist nach Angabe dieser Forscher, welche Angabe durch Tiemann und Preuße[2]) bestätigt und bei der Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs von ihnen berücksichtigt wurde, bei gewöhnlicher Temperatur unwirksam, tritt aber beim Erwärmen auf 40° in Aktion und oxydiert dann noch ein gleiches Quantum hydroschwefligsaures Natrium, wie das zuerst zugesetzte, zu Bisulfit

Diese Angaben lassen sich nur dadurch erklären, daß bei den von genannten Forschern festgehaltenen Versuchsbedingungen in der Kälte das erwähnte, neben Bisulfit gebildete Peroxyd, sei es in Form von primär gebildetem Wasserstoffperoxyd oder einem daraus sekundär durch Umsetzung entstandenen Peroxyd,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges 6, 678; siehe auch Engler u. Weißberg, ibid. 33, 1102.
[2]) Ibid 12, 1768.

erhalten geblieben und erst bei 40° mit frisch zugesetztem Hydrosulfit in Reaktion getreten ist. Es kann aber auch, je nach äußeren Bedingungen, das gesamte gebildete Wasserstoffperoxyd als solches oder in Form eines aus ihm durch Umsetzung sekundär gebildeten Peroxydes durch den Pseudoautoxydator, d. h. die hydroschweflige Säure, die hierbei als „Selbstacceptor“ wirkt, vollständig oder nur zum Teil zu ihrer Umwandlung in Bisulfit in Anspruch genommen werden. Im ersteren Falle wird die Aufnahme nur der Hälfte der nach obiger Gleichung erforderlichen Menge Sauerstoff beobachtet werden, also genau die theoretisch zur Umwandlung von hydroschwefliger Säure zu Bisulfit nötige Menge. Es kann aber unter Umständen auch das Wasserstoffperoxyd durch das bei der Reaktion gebildete und als Acceptor wirkende Bisulfit ganz oder teilweise unter Bildung von Sulfat verbraucht werden. Für den Fall, daß das Wasserstoffperoxyd ganz durch Bisulfit verbraucht werden sollte, wird man die Bildung des Wasserstoffperoxyds nicht direkt beobachten können, die Menge des absorbierten Sauerstoffs wird aber trotzdem der oben angeführten Gleichung entsprechen, d. h. der doppelten Menge der zur Umwandlung der hydroschwefligen Säure zu Bisulfit theoretisch nötigen Menge. In der Lösung wird man dann eine der verbrauchten Menge an Wasserstoffperoxyd entsprechende Menge Sulfat nachweisen können.

Selbstverständlich können die vorher angeführten Reaktionen auch nebeneinander verlaufen, und man wird dann je nach den Bedingungen weder das einfache noch das doppelte Volumen der theoretisch zur Oxydation von hydroschwefliger Säure zu Bisulfit erforderliche Menge Sauerstoffs beobachten[1]), sondern mittlere Werte.

[1]) Gegenuber unserer früher (Ber. d deutsch. chem. Ges. 33, 1102) geaußerten Auffassung haben wir unter Berücksichtigung der Erkenntnis, daß die Bildung der hydroschwefligen Saure auf einer Hydroxylabgabe beruht, unsere Ansicht hinsichtlich der Oxydation der hydroschwefligen Säure durch freien Sauerstoff insofern geändert, als wir diesen Vorgang nicht wie früher zu den direkten Autoxydationsprozessen, sondern zu den indirekten Autoxydationsprozessen rechnen.

Julius Meyer[1]) hat neuerdings durch Versuche festgestellt, daß im allgemeinen auf 2 Mol. hydroschweflige Säure nicht genau 1 Mol. Sauerstoff absorbiert werde, daß die aufgenommene Menge zwar immer größer sei als die zur Bildung von Sulfit nötige, daß sie aber anderseits die doppelte Menge nie genau erreiche. Sieht man die von ihm gefundenen Zahlen genauer an, so fällt doch auf, daß in einzelnen Fällen der absorbierte Sauerstoff der doppelten Menge ziemlich nahe, ja in einzelnen sogar fast gleichkommt (z. B. bei Versuch 4; auch Versuch 3, 2 und 10 geben über 90 Proz. der berechneten Menge).

Ferner stellte er fest, daß bei seinen Versuchen der über die einfache Menge aufgenommene Sauerstoff nicht in einer auf hydroschweflige Säure nachträglich noch oxydierend wirkenden Peroxydform vorhanden war, vielmehr fand er in den Oxydationsprodukten beträchtliche Mengen Schwefelsäure.

Diese Versuche entsprechen hinsichtlich ihres Endresultates also dem oben besprochenen Fall der Sauerstoffübertragung an Natriumsulfit durch Vermittelung der hydroschwefligen Säure unter Zwischenbildung von Wasserstoffperoxyd.

Wenn es Julius Meyer nicht gelungen ist, Wasserstoffperoxyd nachzuweisen, so erklären wir dies auch in vorliegendem Fall damit, daß bei seinen Versuchsbedingungen der sekundäre Vorgang, d. h. der durch acceptorische Wirkungen verursachte Verbrauch des Wasserstoffperoxyds viel schneller verlaufen ist als die primäre Reaktion der Wasserstoffperoxydbildung, ein Fall, der die notwendige Folge der schon oben (S. 53) betonten Gesetzmäßigkeit bei der Autoxydation ist. Die endgültige Aufklärung des Befundes von Schützenberger und Riesler harrt deshalb noch der Entscheidung durch weitere stringente Versuche[2]).

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 34, 43. Habilit.-Schrift, Breslau 1903. Unsere oben entwickelten Ansichten mit den S. 117/118 gegebenen Umsetzungsgleichungen über die Bildung der hydroschwefligen Säure, sowie deren Verhalten bei der Autoxydation hatten wir, wie J. Meyer in seiner Abhandlung auch bemerkt hat, schon vor Erscheinen seiner eigenen Publikation demselben brieflich (Dezember 1902) mitgeteilt.

[2]) Der Einwand Julius Meyers (Habilitationsschrift „Studien über Schwefel, Selen usw.“, Breslau 1903, S. 32), daß der von uns erbrachte Nach-

Kohlenoxyd.

Ein ähnlicher Fall wie bei der indirekten Autoxydation der Metalle liegt in der Pseudoautoxydation des Kohlenoxyds vor. Bach nimmt dabei eine direkte Autoxydation des Kohlenoxyds zu einem Peroxyd an und stützt diese Ansicht mit der Tatsache, daß beim Verbrennen des Kohlenoxyds unter Aufleitung der Flamme auf Wasser dieses mit Kobaltchlorürlösung eine Reaktion auf Überkohlensaure zeigt, wogegen Bodländer[1]) ganz richtig bemerkt, daß nach einem Versuch von Durant[2]) Wasserstoffperoxyd unter den gleichen Bedingungen die gleiche Reaktion gibt und daher dieser Versuch nicht genügt als Beweis für die obige Annahme.

Gegen die Möglichkeit einer direkten Autoxydation des Kohlenoxyds spricht schon der Umstand, daß es in Mischung mit Sauerstoff in völlig trockenem Zustande nach Versuchen von Dixon[3]) weder durch glühende Platindrähte, noch durch andauerndes Hindurchschlagen elektrischer Funken zur Explosion gebracht werden könne; auch erlischt nach Traube[4]) eine brennende Kohlenoxydflamme in völlig trockener Luft.

weis von Peroxyd in einer mit Luft in Berührung befindlichen Hydrosulfitlosung nur auf einer Gelbfärbung infolge von Bildung freier hydroschwefliger Saure durch Einwirkung der Schwefelsäure beruhe, ist von uns nachgeprüft worden. Der Einwand hat sich dabei nicht als stichhaltig erwiesen, vielmehr hat sich ergeben, daß die durch Saure allein bewirkte Gelbfarbung einer Hydrosulfitlösung von der durch Titan- und Vanadinschwefelsäure erhaltenen wesentlich verschieden ist Überschichtet man nebeneinander z. B. in drei Reagensgläschen Titanschwefelsaure, Vanadinschwefelsäure und Schwefelsaure derselben Stärke wie in den beiden erstgenannten Reagentien (1 10 Vol. Wasser) vorsichtig mit Hydrosulfitlosung, so bemerkt man an der Grenzzone der beiden ersteren deutlich eine bräunlichgelbe bis braunliche Schicht, während bei reiner Schwefelsäure nur schwache Gelbfärbung auftritt. Noch deutlicher tritt der Unterschied hervor, wenn man in wässerige Hydrosulfitlosung (2 bis 5 proz.) nebeneinander vorsichtig Titanschwefelsaure, Vanadinschwefelsäure und Schwefelsaure allein zutropft. Die beiden ersteren Proben färben sich bräunlichgelb bis braun, die letztere ganz erheblich heller gelb; auch verschwindet letztere Färbung viel rascher wieder als die erstere. Die Dunkelfärbung tritt natürlich mit Hydrosulfitlosung, die der Luft zu lange ausgesetzt war, nicht mehr ein.

[1]) A. a. O. S. 474.

[2]) Chem. News. 73, 228 (1896), 75, 43 (1897).

[3]) Chem. News. 46, 151, Chem. Centralbl. 1882, S. 748.

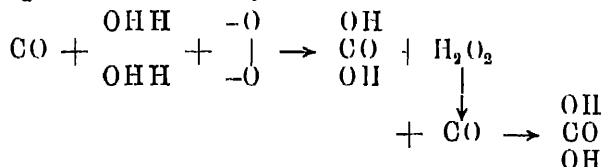
[4]) Ber d. deutsch. chem. Ges 18, 1890.

Vor allem spricht noch die Tatsache gegen die direkte Autoxydation des Kohlenoxyds, daß nach Versuchen von Remsen und Southworth[1]), sowie nach Baumann[2]) Kohlenoxyd selbst durch Ozon nicht zu Kohlensäure direkt oxydiert werden kann[3]).

Dagegen steht fest, daß feuchtes Kohlenoxyd sich mit Sauerstoff leicht vereinigt, sowie ferner, daß, wie Lothar Meyer[4]) fand, dabei Wasser und Kohlenoxyd sich in Kohlensäure und Wasserstoff umsetzen, ein Befund, der durch Versuche im hiesigen Laboratorium[5]) insofern bestätigt wurde, als Kohlenoxyd und Wasserdampf sich schon bei 300° in Kohlensäure und Wasserstoff umzusetzen anfangen.

Auf Grund dieser Tatsachen läßt sich der Übergang von Kohlenoxyd zu Kohlensäure am einfachsten in der Weise deuten, daß das Kohlenoxyd, ebenso wie Zink bei Gegenwart von Wasser, sich mit Hydroxylionen vereinigt, wobei der Wasserstoff mit Sauerstoff im Sinne der Traubeschen[6]) Auffassung Wasserstoffperoxyd gibt. Das gebildete Wasserstoffperoxyd zersetzt sich auch hierbei durch das glühende Kohlenoxyd

$$CO + \begin{matrix} OHH \\ OHH \end{matrix} + \begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} OH \\ CO \\ OH \end{matrix} + H_2O_2$$

$$H_2O_2 + CO \rightarrow \begin{matrix} OH \\ CO \\ OH \end{matrix}$$

Selbstverständlich ist es nicht ausgeschlossen, daß unter gewissen Bedingungen Überkohlensäure entsteht, indessen doch wohl nur durch sekundäre Wirkung von Wasserstoffperoxyd auf Kohlensäure.

Stickoxyd.

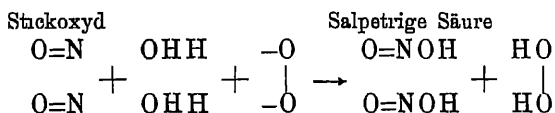
Die indirekte Autoxydation dieses Körpers ist noch wenig studiert, doch liegen viele Beobachtungen, deren wissenschaftliche

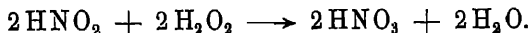
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 1415.
[2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 5, 249.
[3]) Gleiches gilt nach Meyers (van 't Hoff, Vorträge I, 212) für Kohlenstoff.
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 1099.
[5]) Engler u. Grimm, ibid 30, 2924.
[6]) Ibid. 18, 1890.

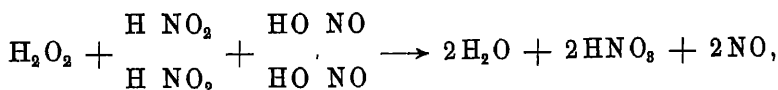
Behandlung wir vor allem Lunge[1]) verdanken, vor, die mit Sicherheit darauf deuten, daß in Gegenwart von manchen Stoffen Stickoxyd mit molekularem Sauerstoff indirekt wirkt.

Prägnante Falle der indirekten Autoxydation des Stickoxyds sind z. B. die ausschließliche Bildung von Salpetersäure durch Einwirkung von Stickoxyd auf überschüssigen Sauerstoff in Wasser, sowie die alleinige Entstehung von Nitrosylschwefelsäure bei der Auflösung von Stickoxyd in Schwefelsäure in Gegenwart eines Überschusses von Sauerstoff.

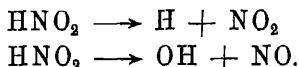
Analog dem Kohlenoxyd und anderen Pseudoautoxydatoren besitzt das Stickoxyd in noch erhöhtem Maße die Eigenschaft, sich mit negativen Resten (Ionen) abzusättigen. Dies ist das Wesen seiner Reaktionsfähigkeit, welches ja auch dem allgemeinen chemischen Charakter desselben entspricht. In Wasser muß sich dieser positive Charakter des Stickoxyds dementsprechend gegenuber den Hydroxylionen, in Schwefelsäure gegenuber den stark negativen HSO_4-Ionen außern, wobei Wasserstoff disponibel wird und sich als Folge einer solchen Wirkung an molekularen Sauerstoff addieren kann. Zieht man obiges in Betracht, so ergibt sich für die Wirkung des Stickoxyds auf Wasser mit überschussigem Sauerstoff die Reaktion:

$$\underset{\text{Stickoxyd}}{\begin{array}{l} O{=}N \\ O{=}N \end{array}} + \begin{array}{l} OHH \\ OHH \end{array} + \begin{array}{l} -O \\ \vert \\ -O \end{array} \longrightarrow \underset{\text{Salpetrige Säure}}{\begin{array}{l} O{=}NOH \\ O{=}NOH \end{array}} + \begin{array}{l} HO \\ \vert \\ HO \end{array}$$

Das gebildete Wasserstoffperoxyd tritt nun in Reaktion mit der gleichzeitig gebildeten salpetrigen Säure, wobei sich die folgenden zwei möglichen Vorgange nebeneinander abspielen. Erstens der Vorgang:

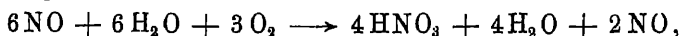
$$2\,HNO_2 + 2\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,HNO_3 + 2\,H_2O.$$

Außerdem wirkt aber Wasserstoffperoxyd in verdünnter wässeriggsaurer Losung auch noch nach der Gleichung:

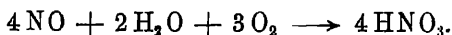
$$H_2O_2 + \begin{array}{l} H\ NO_2 \\ H\ NO_2 \end{array} + \begin{array}{l} HO\ NO \\ HO\ NO \end{array} \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,HNO_3 + 2\,NO,$$

[1]) Siehe unter anderem Handb. d. Schwefelsäurefabrikation, Vieweg, 1903.

eine Wirkungsweise, auf welche von Carpenter[1]) schon vor geraumer Zeit und neuerdings wieder von Carpenter u. Linder[2]) hingewiesen worden ist. Die Reaktion beruht darauf, daß die salpetrige Säure in verdunnter, schwach saurer Lösung die Fähigkeit besitzt, in zwei Richtungen zu dissoziieren:

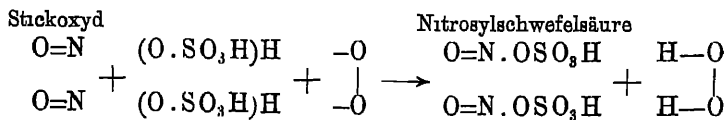
$$HNO_2 \longrightarrow H + NO_2$$
$$HNO_2 \longrightarrow OH + NO.$$

Werden die Wasserstoffionen durch Wasserstoffperoxyd weggefangen, so wird der vorherige Gleichgewichtszustand gestört im Sinne der Bildung von Salpetersäure durch Vereinigung der disponibeln NO_2-Gruppen mit Hydroxylionen unter Ausscheidung von Stickoxyd.

Stellt man diese Vorgänge summarisch zusammen, so ergibt sich folgendes:

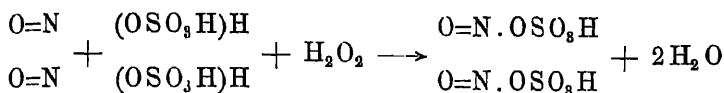
$$6NO + 6H_2O + 3O_2 \longrightarrow 4HNO_3 + 4H_2O + 2NO,$$

oder unter Abrechnung des wieder in Reaktion tretenden Stickoxyds und des gebildeten Wassers:

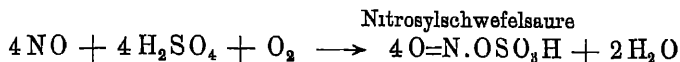
$$4NO + 2H_2O + 3O_2 \longrightarrow 4HNO_3.$$

Aus dieser Reaktionsfolge erhellt ohne weiteres, wie bei einem Überschuß von Luft und Wasser bei der Autoxydation des Stickoxyds in wässeriger Lösung keine salpetrige Säure, sondern ausschließlich Salpetersäure entsteht.

Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Schwefelsäure mit überschussigem Sauerstoff vollzieht sich die Bildung von Nitrosylschwefelsäure in analoger Weise:

$$\underset{\text{Stickoxyd}}{\begin{matrix} O{=}N \\ O{=}N \end{matrix}} + \begin{matrix} (O.SO_3H)H \\ (O.SO_3H)H \end{matrix} + \begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{Nitrosylschwefelsäure}}{\begin{matrix} O{=}N.OSO_3H \\ O{=}N.OSO_3H \end{matrix}} + \begin{matrix} H{-}O \\ | \\ H{-}O \end{matrix}$$

Wie in sehr vielen Fällen der Autoxydation wirkt auch hier der indirekte Autoxydator als Selbstacceptor, und es verläuft dann, wie beispielsweise bei den Ferro-, Chromo- usw. Verbindungen, sehr schnell ein Vorgang nach folgender Gleichung:

[1]) Journ. Soc. of chem. Ind 1886, S 287
[2]) Ibid. 1902, S. 1490

$$\begin{matrix} O{=}N \\ O{=}N \end{matrix} + \begin{matrix} (OSO_3H)H \\ (OSO_3H)H \end{matrix} + H_2O_2 \longrightarrow \begin{matrix} O{=}N.OSO_3H \\ O{=}N.OSO_3H \end{matrix} + 2H_2O$$

Zieht man diese rasch nach- und nebeneinander verlaufenden Vorgänge zusammen, so ergibt sich der schon längst bekannte summarische Prozeß:

$$4NO + 4H_2SO_4 + O_2 \longrightarrow \overset{\text{Nitrosylschwefelsaure}}{4O{=}N.OSO_3H} + 2H_2O$$

Bekannt ist ferner, daß verdünnte Schwefelsaure (spez. Gew. 1,405) hinsichtlich der Endprodukte gerade so wie Wasser auf Stickoxyd und Sauerstoff wirkt, daß aber hierbei neben Salpetersäure doch noch salpetrige Säure, wenn auch nur ganz wenig, auftritt, welche von Nitrosylschwefelsäure herruhrt. Dies berechtigt zu dem Schluß, daß bei der Bildung der Salpetersäure die salpetrige Säure als Acceptor gewirkt hat an Stelle der bei der Bildung der Nitrosylschwefelsäure in konzentrierter Schwefelsäure als Selbstacceptor auftretenden Wasserstoffionen.

Diese Wirkungsweise des Stickoxyds verdient unseres Erachtens die Aufmerksamkeit der Chemiker, da sie voraussichtlich in der organischen wie anorganischen Synthese ausgedehnter Anwendung fähig ist.

Organische Pseudoautoxydatoren.

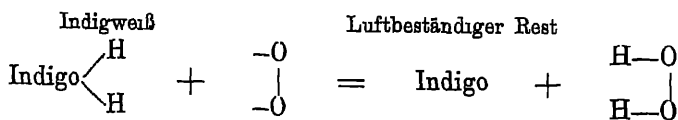
Als besondere Art von Pseudoautoxydatoren, die wir als organische Pseudoautoxydatoren bezeichnen, betrachten wir eine ganze Reihe organischer Verbindungen, die als Wasserstoffadditionsprodukte anzusehen sind. Diese spalten sich bei der Autoxydation ebenfalls wie die metallorganischen Verbindungen oder wie die Amalgame, das Phenylhydroxylamin, die Sulfite usw. in Komponenten, die sich bei ihrer Autoxydation an molekularen Sauerstoff anlagern.

Diese Spaltung ist eine Erscheinung, die auch in der bekannten Tautomerie, sowie den Metamorphosen desmotroper organischer Verbindungen deutlich zum Ausdruck kommt und die Wislicenus und Goldschmidt ebenfalls durch minimale Dissoziation erklären. Auch bei vielen chemischen Reaktionen kommt

eine solche Spaltung zum Vorschein. Die organischen Pseudoautoxydatoren unterscheiden sich von den organischen direkten Autoxydatoren dadurch, daß bei ihnen nur der eine Teil der Komponenten, der meist Wasserstoff ist, sich an molekularen Sauerstoff addiert, während der andere (wasserstoffärmer gewordene) Teil entweder als beständigere Verbindung zurückbleibt oder sich durch weitere Einwirkungen verändert. Alle Agentien, welche diese Spaltung begünstigen, wie z. B. Alkalien, begünstigen und beschleunigen deshalb auch die Vorgänge dieser Art[1]).

Indigweiß.

Ein schönes und einfaches Beispiel der Pseudoautoxydationswirkung organischer Korper besitzen wir in dem Indigweiß. Schon Schönbein[2]) machte darauf aufmerksam, daß bei der Oxydation des Indigweiß an der Luft Wasserstoffperoxyd entsteht; die Aufklarung des quantitativen Verlaufes dieses Vorganges haben wir aber erst den Untersuchungen Manchots[3]) zu verdanken. Derselbe bestätigte zunächst den qualitativen Befund Schönbeins vermittelst der Chromsäure-, insbesondere durch die Titansäurereaktion. Er stellte aber ferner auch noch fest, daß 1 Mol. Indigweiß 1 Mol. gasförmigen Sauerstoff aufnimmt und daß dabei 1 Mol. Indigo und 1 Mol. Wasserstoffperoxyd gebildet wird. Die Funktion des Indigweiß bei diesem Prozeß besteht sonach in der Addition seines reaktionsfähigen Wasserstoffs, den es an den molekularen Sauerstoff abstößt unter Bildung eines gegen den letzteren beständigen Indigomoleküls:

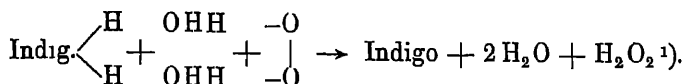
$$\overset{\text{Indigweiß}}{\text{Indigo}\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{matrix}} + \begin{matrix}-O\\ |\\ -O\end{matrix} = \overset{\text{Luftbeständiger Rest}}{\text{Indigo}} + \begin{matrix}H-O\\ |\\ H-O\end{matrix}$$

Diese Gleichung drückt den Reaktionsverlauf in abgekürzter Form aus. Es handelt sich dabei aber um eine Ionenreaktion

[1]) Das Verblassen, Abschießen, gefarbter Gewebe ist unserer Ansicht nach als ein besonderer Fall der organischen indirekten Autoxydation, verursacht durch eine photochemische Dissoziation, anzusehen.

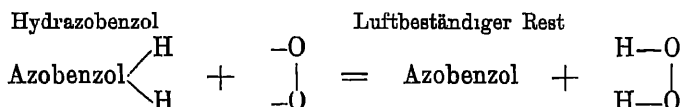
[2]) Journ f. prakt. Chem. 81, 16 (1860).

[3]) Lieb. Ann d. Chem. 316, 318

(s. auch S. 93), die bei Gegenwart von Wasser oder Alkalien sich auch durch folgendes Schema ausdrücken läßt:

$$\text{Indig.}\langle{}^{H}_{H} + {}^{OHH}_{OHH} + \begin{matrix}-O\\ |\\ -O\end{matrix} \rightarrow \text{Indigo} + 2\,H_2O + H_2O_2$$ [1].

Hydrazobenzol.

Ganz analog wie Indigweiß verhält sich das Hydrazobenzol gegenüber gasförmigem Sauerstoff, für welchen Vorgang Manchot[2]) ebenfalls Bildung von Wasserstoffperoxyd nachgewiesen und bei dem Studium des quantitativen Verlaufs mit Herzog[3]) gefunden hat, daß auch hier wie beim Indigweiß 1 Mol. Hydrazobenzol 1 Mol. Sauerstoff absorbiert und Wasserstoffperoxyd und Azobenzol gebildet werden. Also auch wie beim Indigweiß stößt das Hydrazobenzol seine beiden reaktionsfähigen Wasserstoffatome (Ionen) an den molekularen Sauerstoff ab, bildet dabei 1 Mol. Wasserstoffperoxyd und das gegen freien Sauerstoff beständige Azobenzol:

$$\overset{\text{Hydrazobenzol}}{\text{Azobenzol}\langle{}^{H}_{H}} + \begin{matrix}-O\\ |\\ -O\end{matrix} = \overset{\text{Luftbeständiger Rest}}{\text{Azobenzol}} + \begin{matrix}H-O\\ |\\ H-O\end{matrix}$$

In gleicher Weise verläuft die Reaktion beim Hydrazotriazol, beim Hydrazomethyltriazol[4]), überhaupt bei den Hydrazokörpern, und auch, wenn auch in komplizierterer Weise, bei den Hydrazinen.

Der Verlauf der Oxydation der Leukokörper, wie z. B. der Leukoindophenole, Indamine, Gemische von Aminen, von Aminen und Phenolen und überhaupt von Hydroverbindungen, ist wie in den vorhergehenden Beispielen zu erklären[5]).

[1]) In der Folge geben wir nur die abgekürzten Gleichungen.
[2]) Lieb. Annal. 314, 193.
[3]) Ibid. 316, 331.
[4]) Manchot, Lieb. Annal. 314, 193.
[5]) Siehe auch P. Seidel u. G. Fischer (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 182) und E. Diepolder, ibid. 35, 2816, Luftoxydation des Orthoamidophenols, Istrati, Compt. rend. 135, 742, des Anilins.

Phenole.

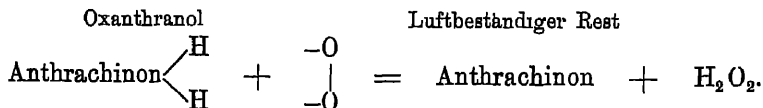
Ebenso wie bei den obigen Beispielen, also wie bei Indigweiß, Hydrazokörpern usw., so werden auch von den Phenolen durch Abstoßen von Wasserstoffatomen der Hydroxylgruppen, oder auch von Kernwasserstoffatomen indirekte Autoxydationen entsprechender Art hervorgerufen.

Am einfachsten gestaltet sich dieser Vorgang bei Oxanthranol, Dihydrophenanthrenchinon, Hydrochrysochinon, Hydroretenchinon usw. und überhaupt solchen phenolartigen Körpern, bei denen der nach Abstoßung der Wasserstoffatome bzw. deren Addition an Sauerstoff unter Bildung von Wasserstoffperoxyd entstehende Rest ein gegen Einwirkung von freiem Sauerstoff widerstandsfähiger Körper ist. Als typisches Beispiel dieser Art von phenolartigen Pseudoautoxydatoren kann das Oxanthranol dienen.

Oxanthranol.

Nach Manchot[1]) nimmt Oxanthranol, besonders schnell in Gegenwart von Alkali oder alkalisch wirkenden Salzen, Sauerstoff auf und bildet dabei neben luftbeständigem Anthrachinon Wasserstoffperoxyd. Auf 1 Mol. des insgesamt verbrauchten Sauerstoffs entsteht 1 Mol. Wasserstoffperoxyd. Es ist also hier ebenso wie beim Indigweiß der Vorgang in der Weise zu deuten, daß 1 Mol. Oxanthranol 2 At. Wasserstoff an ein Sauerstoffmolekül addiert, also 1 Mol. Wasserstoffperoxyd und 1 Mol. Anthrachinon bildet:

Oxanthranol — Luftbeständiger Rest

$$\text{Anthrachinon}\langle\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + \begin{matrix}-O\\|\\-O\end{matrix} = \text{Anthrachinon} + H_2O_2.$$

Ebenso verhalten sich Hydrophenanthrenchinon, Hydrochrysochinon, Hydroretenchinon usw.

Naphthole.

Während bei der indirekten Autoxydation der phenolartigen Körper des Typus Oxanthranol sich neben Wasserstoffperoxyd

[1]) Lieb. Annal. 314, 179.

ein gegen weitere Einwirkung des molekularen Sauerstoffs (ebenso wie beim Indigweiß usw.) beständiger Körper bildet, ist bei den Naphtholen der zurückbleibende Rest meist selbst ein Autoxydator, der demgemäß weiteren Sauerstoff aufnehmen bzw. übertragen kann Dabei treten nach Angaben verschiedener Forscher, wie Volhard[1]), Mylius[2]), Zincke[3]), Manchot u. a., Hydroxylgruppen ein, und neben den Oxynaphthochinonen bilden sich kompliziert zusammengesetzte Körper, deren Auftreten durch Bildung peroxydartiger aktiver sauerstoffhaltiger Verbindungen zu erklären ist. Fur ein eingehenderes Studium dieser Vorgänge fehlen leider vorläufig noch die experimentellen Grundlagen.

In neuester Zeit haben Manchot und Herzog[4]) das Studium der Autoxydation der Amidonaphthole aufgenommen. Diese Verbindungen verhalten sich, wie zu erwarten war, ganz analog den Naphtholen; es bildet sich hier als beständiger Rest statt der Naphthochinone deren Imide. Sie geben an, daß bei der Autoxydation des 2-Amido-1-Naphthols aus einem Molekül unter Verbrauch eines Moleküls Sauerstoff 1 Mol. Wasserstoffperoxyd und 1 Mol. Imidooxynaphthalin entsteht; es gelang ihnen jedoch nicht, die Reaktion beim Imidooxynaphthalin festzuhalten. Auch hier entsteht sonach wie bei dem Naphthochinon nicht ein beständiger Rest (wie z. B. das Anthrachinon beim Oxanthranol), sondern ein Korper, der zu weiterer Sauerstoffaufnahme befähigt ist.

Oxybenzole.

Noch komplizierter als bei den Naphtholen gestaltet sich der Reaktionsverlauf bei den noch einfacheren Phenolen, den Oxybenzolen. Die hierbei durch Wegoxydation von Wasserstoff primär gebildeten Hydrochinonreste, die Chinone, sind gegen molekularen Sauerstoff häufig noch sehr reaktionsfähige Körper, so daß bei der Autoxydation der Oxybenzole neben der primären Sauerstoffanlagerung noch sekundäre, tertiäre usw. Prozesse dieser Art stattfinden, die entweder zu Oxychinonen oder zu Spaltpro-

[1]) Lieb. Annal. 296, 18 u. 30.
[2]) Ber. d deutsch. chem. Ges. 18, 469.
[3]) Lieb. Annal. 295, 19.
[4]) Ibid. 314, 193.

dukten des Benzols bis zu den einfachsten derselben, wie Fettsäuren, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser, führen. Auch dieses Gebiet harrt noch eingehenderer Studien.

Pyrogallol.

Die Eigenschaft des Pyrogallols, in alkalischer Lösung Sauerstoff zu absorbieren, hat die Aufmerksamkeit der Chemiker diesem Körper als eines vortrefflichen Mittels zur Bestimmung des Sauerstoffs schon seit Liebig zugewendet; auch ist dieses Verhalten schon zur Darstellung von Farbstoffen verwertet worden.

Wie schon oben betont wurde, bildet die Autoxydation der Oxybenzole infolge von verschiedenen neben- und nacheinander verlaufenden Autoxydationswirkungen einen sehr komplizierten Vorgang. In dem Pyrogallol tritt unserer Ansicht nach nun aber noch eine weitere Komplikation des Reaktionsverlaufs dadurch ein, daß dasselbe seine Wasserstoffatome in verschiedener Weise abzugeben vermag, und insbesondere noch dadurch, daß durch die Wirkung des aktiven Sauerstoffs weitergehende Spaltungen herbeigeführt werden.

Von den vielen über diesen Gegenstand veröffentlichten Arbeiten verdienen zunächst diejenigen Berthelots[1]) besondere Beachtung.

Er stellte fest, daß je nach der Natur und unter Umständen auch der Konzentration des Lösungsmittels verschiedene Mengen Sauerstoff absorbiert werden. Bei Anwendung von 2 Mol. Pyrogallol auf 3 Mol. Barythydrat (1 Mol. auf 12 Liter Wasser) wird bei gewöhnlicher Temperatur auf 1 Mol. Pyrogallol 1 Atom Sauerstoff absorbiert, während bei anderen Versuchen auf 1 Mol. Pyrogallol nahezu 2 Atome Sauerstoff aufgenommen werden, und Berthelot ist der Ansicht, daß die geringere Sauerstoffaufnahme auf die Anwendung eines Überschusses von Baryt, in welchem das Oxydationsprodukt unlöslich ist, zurückzuführen sei.

Zu klareren Ergebnissen ist Harries[2]) durch seine Ver-

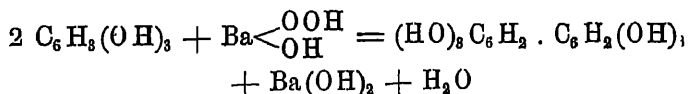
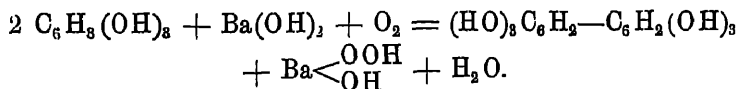
[1]) Compt rend. 126, 1066, 1459. Chem. Centralbl. 1898, I, S. 1149, II, S. 185.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges 35, 2954.

suche der Autoxydation des Pyrogallols bei Gegenwart von Baryt unter etwas anderen Bedingungen gekommen. Er stellte fest, daß dabei als fast einziges Reaktionsprodukt des Vorganges das Hexaoxydiphenyl gebildet werde.

Wie bekannt, ist in den meisten Phenolen (und Aminen) das Parawasserstoffatom labil, so daß bei vielen Reaktionen diese Wasserstoffatome an Sauerstoff oder andere Korper abgestoßen werden. Diese Eigenschaft eines Parawasserstoffatoms des Pyrogallols bildet die Grundlage der von Harries beobachteten interessanten Reaktion der Einwirkung des Luftsauerstoffs auf Pyrogallol bei Gegenwart von Barythydrat. Hierbei addieren sich zwei solcher Parawasserstoffatome aus 2 Mol. Pyrogallol an molekularen Sauerstoff, während die restierenden Trioxyphenylgruppen sich gegenseitig absättigen; es entstehen also, wie Harries ganz richtig annimmt, als primäre Produkte Hexaoxydiphenyl und Wasserstoffperoxyd, welches letztere nur deshalb nicht in die Erscheinung tritt, weil es, wie nachgewiesen wurde, gegenüber Pyrogallol gerade so wirkt wie freier Sauerstoff, d. h. dasselbe zu Hexaoxydiphenyl oxydiert.

Der Gesamtvorgang läßt sich gemäß den von Harries gemachten Angaben durch folgende Gleichungen zum Ausdruck bringen:

$$2\ C_6H_3(OH)_3 + Ba(OH)_2 + O_2 = (HO)_3C_6H_2—C_6H_2(OH)_3 + Ba{<}{}^{OOH}_{OH} + H_2O.$$

$$2\ C_6H_3(OH)_3 + Ba{<}{}^{OOH}_{OH} = (HO)_3C_6H_2\,.\,C_6H_2(OH)_3 + Ba(OH)_2 + H_2O$$

Dies entspricht auf 1 Mol. Pyrogallol einer Aufnahme von $^1/_2$ Atom Sauerstoff.

Hierbei bleibt also der Vorgang bei dem primären Produkt der Autoxydation stehen, was man darauf zuruckführen muß, daß das Reaktionsprodukt, das Hexaoxydiphenyl, dabei als unlösliches Baryumsalz ausgeschieden und so der weiteren Einwirkung entzogen wird. Das noch gelöste Baryumsalz aber bildet jedenfalls eine gesättigte und sonach als solche nicht dissozierte Lösung,

die dadurch vor weiterer Einwirkung ebenfalls geschützt ist. In ähnlicher Weise erklärt Berthelot die von ihm gemachte Beobachtung, daß das Absorptionsvermogen einer Pyrogallollösung gegenüber Sauerstoff in Baryumhydroxyd geringer ist als in Ammoniak oder Alkalilaugen.

Kann man unter den Bedingungen der Harriesschen Versuche die Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome auf ein Atom des Pyrogallolmoleküls beschränken, so zeigt sich, daß unter anderen Bedingungen, wie Berthelot angibt, das Pyrogallol auch unter Anwendung von Barythydrat mehr wie nur ein bewegliches Wasserstoffatom besitzt; insbesondere tritt diese Eigenschaft aber bei noch leichter dissoziierbaren Verbindungen, den Salzen des Kaliums, Natriums und Ammoniums, hervor.

Aus den Versuchen Berthelots geht hervor, daß das Pyrogallol in ammoniakalischer Lösung vier bewegliche Wasserstoffatome aufweist. Er fand nämlich, daß unter diesen Umständen (1 Mol. Pyrogallol und 3 Mol. NH_3) auf 1 Mol. Pyrogallol vier Atome Sauerstoff absorbiert werden.

Demgegenuber fand Berthelot unter Anwendung der Kalium- und Natriumsalze bei direkter Messung des absorbierten Sauerstoffgases nur drei Atome auf 1 Mol. Pyrogallol. Er begnügte sich indessen nicht mit diesem Befund, sondern stellte auch noch durch ein genaueres Studium des quantitativen Verlaufs der Reaktion, insbesondere aus der Menge und Zusammensetzung der gebildeten Oxydationsprodukte, den summarischen Vorgang der Absorption fest und fand dabei, daß auch bei Anwendung von Kali- oder Natronlauge mehr als drei Sauerstoffatome aufgenommen wurden und zwar auf 1 Mol. Pyrogallol etwa dreieinhalb Atome Sauerstoff[1]).

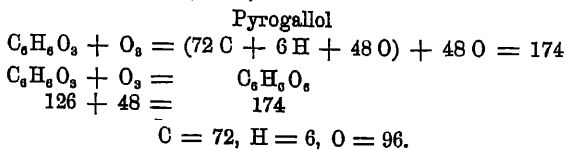
[1]) Unter der Voraussetzung, daß nur drei Atome Sauerstoff aufgenommen werden, läßt sich der Verlauf der Reaktion durch folgende Zahlenwerte ausdrücken (Comp. rend. 126, 1465)

Pyrogallol

$$C_6H_6O_3 + O_3 = (72\,C + 6\,H + 48\,O) + 48\,O = 174$$

$$C_6H_6O_3 + O_3 = C_6H_6O_6$$

$$126 + 48 = 174$$

$$C = 72,\ H = 6,\ O = 96.$$

Naturgemäß mußten beide Bestimmungsmethoden zu demselben Verhältnis des aufgenommenen Sauerstoffs zu Pyrogallol führen; im Hinblick auf die mit Ammoniak erhaltenen Resultate, sowie auf die möglichen Ungenauigkeiten der volumetrischen Absorptionsmethode glauben wir jedoch dem gewichtsanalytischen Befunde von dreieinhalb Atomen Sauerstoff den Vorzug geben zu sollen.

Aus den vorstehend mitgeteilten Untersuchungen ergibt sich, daß wir es beim Pyrogallol mit einem regelrechten Pseudoautoxydator zu tun haben, bei dem je nach den Bedingungen gegenüber molekularem Sauerstoff bis zu vier bewegliche Wasserstoffatome sich als reaktionsfähig zeigen.

Diese reaktionsfähigen Wasserstoffatome scheinen zweierlei Natur zu sein: das bei den Harriesschen Versuchen in Reaktion tretende Parawasserstoffatom einerseits und die drei im Pyrogallol enthaltenen Hydroxylwasserstoffe andererseits.

Bei den Versuchen von Harries sind die Hydroxylwasserstoffe nicht genügend dissoziiert, um sie wesentlich an der Reaktion gegenüber molekularem Sauerstoff teilnehmen zu lassen, sie sind also geschützt und die Reaktion beschränkt sich auf das Parawasserstoffatom. Während aber bei diesen Versuchen ein zweites Molekül Pyrogallol die Rolle des Acceptors spielt, scheint

Gefunden	C	H	O
49,6 g CO_2	13,5	—	36,1
0,9 g CO	0,4	—	0,5
12,6 g $(C_4H_4O_3)_n$	6,2	0,5	5,9
108,4 g $(C_5H_5O_4)_m$	50,9	4,4	53,3
0,8 g durch Schwefelsäure abgeschiedenes Produkt	0,5	0,04	0,46
	71,5	4,94	96,26

Aus dem Fehlen von etwa $^1/_5$ des Gesamtwasserstoffs schließt Berthelot mit Recht, daß bei der Reaktion sich auch noch Wasser bildet und er kommt dadurch zu einem Verhältnis von Pyrogallol und absorbiertem Sauerstoff von 1 : 3,5.

dies bei der Reaktion in ammoniakalischer Lösung, die sehr langsam verläuft, nicht der Fall zu sein und das gesamte bei der Reaktion gebildete Wasserstoffperoxyd wird nicht durch die gegenüber molekularem Sauerstoff reaktionsfähigen Wasserstoffatome in Anspruch genommen, sondern es wird in anderer Weise verbraucht.

Dagegen hat es nach den Versuchen von Berthelot den Anschein, daß bei der rasch verlaufenden Autoxydation des Pyrogallols in Natron- oder Kalilauge der primäre Vorgang derselbe ist, wie bei dem Harriesschen Versuche, und im übrigen darf angenommen werden, daß die weitere Reaktion im ganzen ähnlich, aber doch energischer von statten geht[1]), als die Autoxydation in ammoniakalischer Lösung.

Auch dieser Gegenstand harrt noch einer weiteren eingehenden Bearbeitung.

Gallussäure (Galloflavin).

Die dem Pyrogallol sehr nahestehende Gallussäure zeigt sich ebenfalls als ein in alkalischer Lösung gegenüber molekularem Sauerstoff sehr reaktionsfähiger Körper. In dem deutschen Reichspatent 37934 der Badischen Anilin- und Sodafabrik[2]) ist dieses Oxydationsvermögen der Gallussäure zur Darstellung eines gelben Beizenfarbstoffes, des Galloflavins, ausgenützt worden. Gallussäure wird in wässrig-alkoholischer Kalilauge gelöst und dem Luftsauerstoff ausgesetzt, wobei sich aus dem verdünnten Alkohol das schwerlösliche Kaliumsalz des Galloflavins abscheidet.

Die Untersuchungen von René Bohn und Gräbe[3]) machten für diesen Körper die Formel $C_{13}H_6O_9$ sehr wahrscheinlich, auch ergab sich aus diesen Versuchen, daß in dem Galloflavin ein hydroxydiertes Euxanthonderivat vorliegt.

Wir erklären den Bildungsvorgang des Galloflavins, lediglich

[1]) Berthelot fand, daß ammoniakalisches Pyrogallol bei der Autoxydation nicht blos viel langsamer wirkt, sondern auch nur etwa die Hälfte Kohlenoxyd wie eine Lösung in Kalilauge unter gleichen Bedingungen liefert.

[2]) Siehe Friedländer, Theerfarbenfabrikation, Bd. I, S. 567.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 2327.

zur Veranschaulichung des Autoxydationsverlaufs und ohne damit eine definitive Ansicht über die Konstitution dieses Körpers aussprechen zu wollen, in folgender Weise:

Gallussaure

$+ O_2$

Sauerstoff

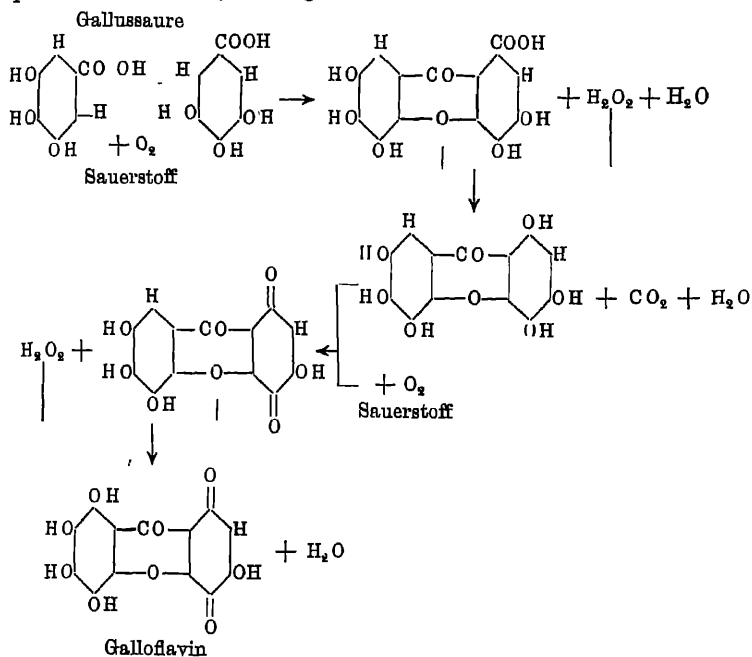
$\rightarrow \quad + H_2O_2 + H_2O$

$+ CO_2 + H_2O$

$+ O_2$

Sauerstoff

$H_2O_2 +$

$+ H_2O$

Galloflavin

Es werden hiernach von 2 Mol. der Gallussäure unter obigen Bedingungen 2 Mol. Sauerstoff absorbiert und unter Mitwirkung des primär gebildeten Wasserstoffperoxyds wird Galloflavin gebildet, das in Form des unlöslichen Kaliumsalzes sich der weiteren Wirkung des Luftsauerstoffs entzieht.

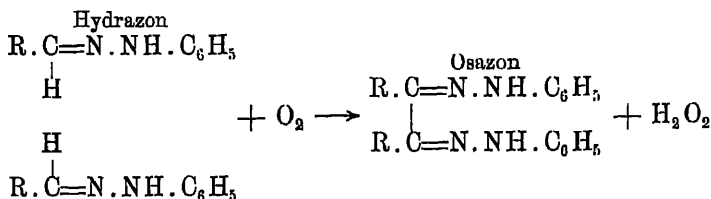
Hydrazone.

(Oxydation zu Osazonen).

Schon beim Pyrogallol haben wir es mit einem Fall zu tun gehabt, bei welchem etwas abweichend vom Schema Indigweiß, Hydrazobenzol, Oxanthranol usw. die an den molekularen Sauerstoff unter Wasserstoffperoxydbildung sich anlagernden zwei Wasserstoffatome nicht blos von einem, vielmehr von 2 Mol. geliefert werden. Bei dieser Art der indirekten Autoxydation

organischer Verbindungen setzt sich also das entstehende Restprodukt aus mindestens zwei Molekülresten zusammen. Während aber beim Pyrogallol dieses Restprodukt sich sehr leicht oxydiert und nur unter besonderen Bedingungen erhalten bleiben kann (Harries), besitzen wir in den Hydrazonen nach den Untersuchungen von Biltz und seinen Mitarbeitern[1]) sehr schöne Beispiele, bei denen die Pseudoautoxydation sich in analoger Weise abspielt, indessen zu beständigen Restprodukten führt.

Aus diesen Arbeiten ist ersichtlich, daß durch die Gegenwart von Alkali (am besten alkoholische Lösung) ein Wasserstoffatom der Methengruppe der Hydrazone beweglich gemacht wird. In Gegenwart von molekularem Sauerstoff lagern sich nun diese Wasserstoffatome an den Sauerstoff, wobei sich einerseits Wasserstoffperoxyd, anderseits Osazone bilden.

$$\begin{matrix} \text{Hydrazon} \\ R.C{=}N.NH.C_6H_5 \\ | \\ H \\ \\ H \\ | \\ R.C{=}N.NH.C_6H_5 \end{matrix} + O_2 \longrightarrow \begin{matrix} \text{Osazon} \\ R.C{=}N.NH.C_6H_5 \\ | \\ R.C{=}N.NH.C_6H_5 \end{matrix} + H_2O_2$$

Nach der ersten Publikation von Biltz sprachen wir die Vermutung aus, daß bei der Autoxydation der Hydrazone mit Luftsauerstoff die Reaktion unter Bildung von Wasserstoffperoxyd nach obigem Schema stattfinden dürfte[2]), und in der Tat gelang es darauf Biltz, an einer Reihe von Hydrazonen den experimentellen Nachweis für die Richtigkeit dieser Annahme zu erbringen. Bei der Oxydation des m-Dibrom-p-oxybenzaldehydphenylhydrazons gelang es ihm sogar in sehr schöner Weise, den Verlauf der Reaktion quantitativ zu verfolgen und festzustellen, daß die Reaktion im Sinne der oben angeführten Gleichung vor sich geht.

Er machte dabei noch die interessante Wahrnehmung, daß die Anwesenheit von Substituenten und deren Stellung von Einfluß auf den Reaktionsverlauf ist. Paraoxyverbindungen reagieren

[1]) H. Biltz, Lieb. Ann. **305**, 165. Biltz u. Wienands, ibid. **308**, 1. Biltz u. Amme, ibid. **321**, 1. Biltz u. Sieden, ibid. **324**, 310.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1107.

in glatter Weise nur, wenn die Hydroxylgruppe durch in Orthostellung befindliche Substituenten, wie z. B. Nitrogruppen oder Halogene, geschützt ist, während metaständige Oxyhydrazone überhaupt nicht in obigem Sinne reagieren. Wie schon bemerkt, besteht das Wesen der Reaktion in der Beweglichkeit des Methen (CH)-Wasserstoffatoms. Durch Hinzutritt von Hydroxylgruppen im Kern tritt zu der Wirkung des Wasserstoffs in der Methengruppe noch eine solche der Hydroxylgruppe hinzu, so daß bei Paraoxyhydrazonen die Oxydation dadurch einen anderen Verlauf nimmt, daß nicht der Methenwasserstoff allein, sondern zu gleicher Zeit auch der Hydroxylwasserstoff — also nicht im Sinne der Osazonbildung, sondern unter Bildung von parachinoiden Verbindungen — an der Reaktion teilnimmt. Nur durch Schutz des Hydroxylwasserstoffs kann man, wie leicht begreiflich, die Reaktion in der Richtung der Osazonbildung verlaufen lassen.

Bei Metastellung der Hydroxylgruppe wird ein entsprechendes Wasserstoffatom des Kerns beweglich, wogegen die Beweglichkeit des Methenwasserstoffatoms zurücktritt, so daß, falls überhaupt eine Reaktion stattfindet, diese im Sinne der Chinonbildung sich vollzieht.

Metallhydroxyde.

In den vorher studierten Fallen der indirekten Autoxydation haben wir es mit Vorgängen zu tun gehabt, bei denen durch Dissoziation, zumeist beruhend auf hydrolytischen und elektrolytischen Wirkungen, autoxydable Spaltstücke entstehen. Analog diesen, meist bei gewöhnlicher, jedenfalls aber nicht sehr hoher Temperatur sich abspielenden indirekten Autoxydationsprozessen gibt es noch eine ganze Reihe solcher Prozesse, die ebenfalls auf die Bildung autoxydabler Spaltstücke zurückgeführt werden müssen, bei denen aber die Spaltung auf Dissoziationserscheinungen bei hoher Temperatur beruht.

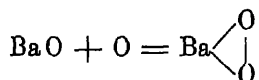
So sind es vor allem die Metallhydroxyde, welche durch Wärme in Spaltstücke von Metallsauerstoff und Wasserstoff, oder in Metall und Hydroxyl zu dissozieren vermögen, ein Vorgang, der aber meist nicht zum Vorschein kommt, weil die Spaltstücke

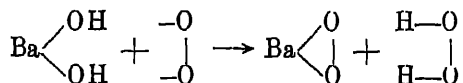
unter den herrschenden Bedingungen entweder unter Rückbildung der Muttersubstanz oder unter Bildung von Metalloxyden und Wasser sich umsetzen.

Bildung von Baryumperoxyd.

Schon längst ist es bekannt, daß Baryt die Eigenschaft besitzt, bei einer Temperatur von 400 bis 500° unter Einwirkung von Luft oder Sauerstoff Baryumperoxyd zu bilden, welches dann bei noch höherer Temperatur unter Abgabe von Sauerstoff sich wieder zersetzt, eine Eigenschaft, welche in Rücksicht auf die Möglichkeit technischer Gewinnung von Baryumperoxyd bzw. Sauerstoff das Interesse der Chemiker schon seit Jahren in Anspruch genommen hat und noch nimmt.

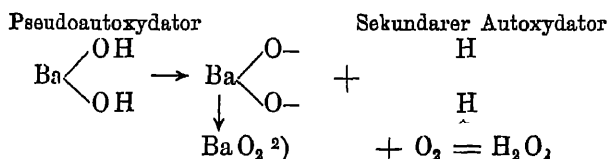
Der Vorgang wurde bisher allgemein in der Weise erklärt, daß das Baryumoxyd durch Sauerstoff direkt zu Baryumperoxyd oxydiert werde. Bodländer[1]) suchte denselben durch die Annahme zu begründen, daß bei der in Frage kommenden Temperatur Sauerstoffmoleküle in Sauerstoffatome zerfallen, welch letztere den Übergang von Baryumoxyd zu Baryumperoxyd bewirken sollen:

$$BaO + O = Ba\langle{}^{O}_{O}$$

Demgegenüber haben wir[2]) die Auffassung vertreten, daß die Baryumperoxydbildung auf einer Oxydation der Wasserstoffatome durch molekularen Sauerstoff zu Wasserstoffperoxyd beruhe:

$$Ba\langle{}^{OH}_{OH} + {}^{-O}_{-O} \longrightarrow Ba\langle{}^{O}_{O} + {}^{H-O}_{H-O}$$

Wir stützten uns dabei auf die Versuche von Boussingault[3]), nach denen wasserfreies Baryumoxyd mit trocknem Sauerstoff so viel wie gar kein Superoxyd gibt, während die Anwesenheit einer

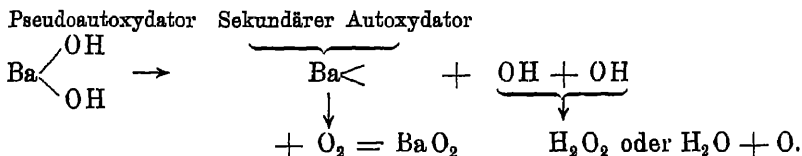
[1]) A. a. O. S. 460.
[2]) Engler und Weissberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges 33, 1106.
[3]) Annal. d. chim phys. (3) 35, 5. Jahresber f. Chem. 1851, S 296.

minimalen Menge Wasser genügt, um große Mengen Baryumperoxyd zu bilden[1]).

Auf Grund der Autoxydationstheorie läßt sich also der Vorgang folgendermaßen erklären: Durch die hohe Temperatur findet eine Dissoziation des die Reaktion bedingenden Agens, d. h. des Baryumhydroxydes, statt. Dieselbe kann entweder in der Richtung verlaufen, daß bei der hohen Temperatur und infolge raschen Wegoxydierens des Wasserstoffs durch molekularen Sauerstoff die Reaktion unter Voraussetzung der folgenden Dissoziationsgleichung für Barythydrat vor sich geht:

Die Autoxydation des Baryts kann aber auch analog der durch neuere Untersuchungen [Le Blanc und Brode[3]), Lorenz[4]) und seine Mitarbeiter] festgestellten elektrolytischen Dissoziation der ätzenden Alkalien in Alkalimetall- und Hydroxylionen auf Grundlage der folgenden Dissoziationsgleichung verlaufen:

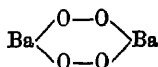
Pseudoautoxydator Sekundärer Autoxydator

$$Ba\langle{OH \atop OH} \rightarrow \overbrace{Ba\langle}^{} + \underbrace{OH + OH}_{}$$

$$Ba\langle \downarrow + O_2 = BaO_2 \qquad OH + OH \downarrow \; H_2O_2 \text{ oder } H_2O + O.$$

Diese Reaktion vollzieht sich mit merklicher Geschwindigkeit nur dadurch, daß das Baryum mit dem molekularen Sauerstoff das bei der herrschenden Temperatur beständige Baryumperoxyd bildet.

[1]) Siehe über die notwendige Anwesenheit von Wasser auch Le Chatelier, Compt. rend. **115**, 654; Chem. Centralbl. 1892, II, 1061.

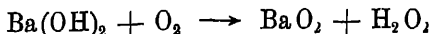
[2]) Unter Zugrundelegung der v. Baeyerschen Auffassung:

$$Ba\langle{O-O \atop O-O}\rangle Ba$$

siehe Seite 41.

[3]) Le Blanc und Brode, Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 697.

[4]) Sacher, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 28, 385. Lorenz, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 155, 333. Lorenz u. Clark, ibid. 9, 269.

Legt man dem Vorgange lediglich die zusammengezogene Gleichung

$$Ba(OH)_2 + O_2 \longrightarrow BaO_2 + H_2O_2$$

zugrunde, so stößt man auf den von E. Baur[1]) betonten scheinbaren Widerspruch, daß aus einem System zweier Komponenten von niederem Potential Körper wie Baryumperoxyd und Wasserstoffperoxyd von höherem Potential entstehen. Dieser Einwurf wäre gerechtfertigt, wenn es sich um eine isotherme Reaktion zwischen den beiden Systemen Barythydrat-Sauerstoff und Baryumperoxyd-Wasserstoffperoxyd handeln würde. Die Reaktion ist aber keine isotherme. Wir nehmen an, daß dem eigentlichen Autoxydationsvorgang die pyrogene Reaktion — Dissoziation — vorausgeht, durch welche Spaltstucke von hoherem Potential als Baryumperoxyd und Wasserstoffperoxyd gebildet werden[2]).

Bei der Bildung des Baryumperoxydes aus Baryt spielt sich im Grunde genommen sonach der gleiche Vorgang ab, wie z. B. beim Oxanthranol. Durch Dissoziation in Lösung stoßt dieses Wasserstoffatome ab unter Bildung des beständigen Restes, des Anthrachinons, welches nach seiner Entstehungsweise also dem Baryumperoxyd entspricht.

Atzende Alkalien.

In der gleichen Weise wie Baryumhydroxyd verhalten sich die atzenden Alkalien; sie bilden, wie z. B. Ätznatron, beim Schmelzen an der Luft Superoxyde. In Konsequenz seiner Auffassung über das entsprechende Verhalten des Ätzbaryts führt Bodländer diese Bildung auf das im Ätznatron in kleinen Mengen vorhandene Natriumoxyd zurück.

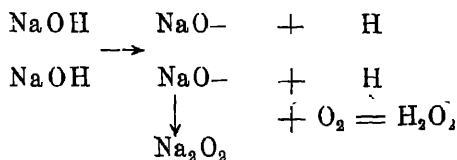
Gemäß unserer früheren Darlegung[3]) lassen sich die Bildung von Alkalisuperoxyd aus schmelzenden ätzenden Alkalien mit

[1]) E. Baur, Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 58.

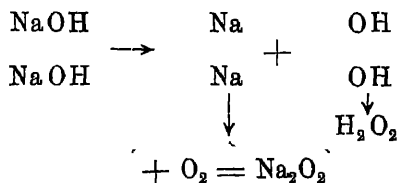
[2]) Die Beobachtung Saussure's (Annal. d. chim. phys. 44, 19, siehe Engler u. Weissberg, Ber. d. deutsch. chem Ges. 33, 1106), daß verdünnte wässrige Lösung von Barythydrat bei Berührung mit Luft in der Kälte Baryumperoxyd bildet, konnten wir durch unsere dahingehenden Versuche nicht bestätigen

[3]) Engler u. Weissberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 1105.

Luftsauerstoff, sowie die oxydierenden Wirkungen desselben ganz analog wie beim Baryumhydroxyd durch pyrogene Dissoziation des Ätznatrons und Oxydation des abgestoßenen Wasserstoffs einerseits, und Vereinigung der Spaltstücke von Metallsauerstoff anderseits erklären.

$$
\begin{array}{lclcl}
NaOH & & NaO- & + & H \\
 & \longrightarrow & & & \\
NaOH & & NaO- & + & H \\
 & & \downarrow & & + O_2 = H_2O_2 \\
 & & Na_2O_2 & &
\end{array}
$$

In Übereinstimmung mit diesem Reaktionsschema stehen auch die zahlreichen Oxydationsprozesse, welche unter gleichzeitiger Entwickelung von Wasserstoff durch Schmelzen mit ätzenden Alkalien verlaufen. Die Oxydationswirkung läßt sich hierbei, wie man sich aus den unten aufgeführten Beispielen vergegenwärtigen kann, in der Weise erklären, daß die sich oxydierende Substanz die NaO-Reste aufnimmt, wobei der Wasserstoff frei wird, die Natriumsuperoxydbildung in der Weise, daß der molekulare Sauerstoff diesen Wasserstoff zu Peroxyd oxydiert, während die NaO-Reste Natriumperoxyd geben.

Der Vorgang kann aber auch unter Zugrundelegung der elektrolytischen Dissoziation der ätzenden Alkalien[1]) in folgender Weise erklärt werden:

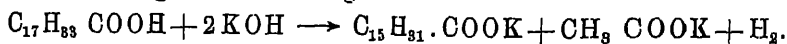
$$
\begin{array}{lclcl}
NaOH & & Na & & OH \\
 & \longrightarrow & & + & \\
NaOH & & Na & & OH \\
 & & \downarrow & & \downarrow \\
 & & & & H_2O_2 \\
 & & + O_2 = Na_2O_2 & &
\end{array}
$$

Hieraus ergibt sich die Natriumperoxydbildung als eine direkte Anlagerung von Sauerstoff an Natrium, die oxydierenden Wirkungen aber als eine Folge der Aufnahme von Hydroxylresten durch die oxydable Substanz, die begleitende Wasserstoffentwickelung als eine Wirkung des disponibel gewordenen Natriums auf das gebildete hydroxylhaltige Oxydationsprodukt, oder, bei

[1]) Siehe S. 138/139.

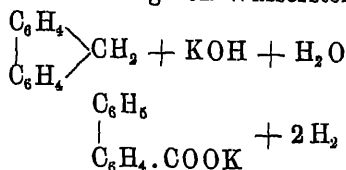
Gegenwart von überschussigem Wasser, durch Zersetzung des letzteren.

In völligem Einklang mit dieser Auffassung steht eine von Dumas und Stas[1]) schon vor langer Zeit gemachte Beobachtung. Dieselben geben an, daß man beim Erhitzen gleicher Teile gepulverten Ätzkalks mit Kaliumhydroxyd zur Rotglut ein Produkt erhält, welches beim Übergießen mit absolutem Alkohol bei Luftabschluß reichliche Wasserstoffentwickelung unter Bildung von Essigsäure liefert.

Im übrigen erinnern wir zur Veranschaulichung der oxydierenden Wirkung schmelzender Alkalien beispielsweise an die von Dumas und Staas[1]), spater von Brodie[2]) und insbesondere Hell[3]) beobachtete Wasserstoffentwickelung bei der Oxydation von Alkoholen mit schmelzenden ätzenden Alkalien, ferner an die von Varrentrapp[4]) in der Technik benützte Überführung der Ölsäure in Palmitinsäure und Essigsäure durch Schmelzen mit Ätzkali, welche Reaktion unter Entwickelung von Wasserstoff sich nach folgender Gleichung vollzieht:

$$C_{17}H_{33}\,COOH + 2\,KOH \longrightarrow C_{15}H_{31}.COOK + CH_3\,COOK + H_2.$$

Der neuerdings durch Weger und Döring[5]) beobachtete Übergang von Fluoren mit schmelzendem Ätzkali in o-Phenylbenzoesäure unter Entwickelung von Wasserstoff verläuft analog:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH_2 + KOH + H_2O$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4.COOK \end{matrix} + 2\,H_2$$

Hierher gehört ferner der Alkalischmelzprozeß zur Darstellung von Alizarin aus Anthrachinonmonosulfosäure, sowie die von Barth und Schreder[6]) beobachtete Bildung von Trioxybenzol (Phloroglucin, daneben etwas Brenzkatechin und Resorcin) beim

[1]) Lieb. Annal. 35, 129.
[2]) Ibid. 67, 202; 71, 149.
[3]) Ibid. 223, .69.
[4]) Ibid. 35, 196.
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges 36, 878
[6]) Ber. d. deutsch chem Ges. 12, 418.

Schmelzen von Phenol mit Ätznatron, eine Reaktion, bei der nach dem Befund dieser Forscher sich ebenfalls Wasserstoff entwickelt. Nach Bamberger[1]) ist schmelzendes Kali sogar das beste Oxydationsmittel zur Überführung von Nitrosaminen in Isodiazosalze, eine Reaktion die sich durch lebhafte Wasserstoffentwickelung zu erkennen gibt.

Auf die gleichen Ursachen ist auch die beschleunigende, sogenannte „katalytische" Wirkung der Hydroxyde der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle, auch des Glases usw. zurückzuführen. Nach den Untersuchungen von Berthelot[2]) wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser durch Baryumoxyd schon bei 250° erheblich beschleunigt und von demselben Forscher bereits durch intermediäre Bildung des von ihm nachgewiesenen Baryumperoxyds, welches seinen Sauerstoff an den Wasserstoff abgibt, erklärt.

Daß diese Wirkung nicht, wie man vielleicht anzunehmen geneigt sein könnte, eine blos wasserentziehende, d. h. die Tendenz zur Wasserbildung erhöhende sei, beweisen die Versuche Berthelots, wonach andere stark wasserentziehende Mittel, wie z. B. konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorsaure usw., keine merkliche Beschleunigung der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff herbeiführen.

Sehr bemerkenswert nnd mit unserer Erklärung in Übereinstimmung stehend ist auch die von van 't Hoff[3]) gemachte interessante Wahrnehmung, daß bei seinen Versuchen Wasserdampf die Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff nicht bloß nicht hemmt, sondern geradezu beschleunigt, eine Tatsache, die mit der oben (S. 138) angeführten Beobachtung von Boussingault über die Mitwirkung geringer Mengen von Wasser bei der Bildung von Baryumperoxyd aus Baryumoxyd und Sauerstoff in vollkommenem Einklang steht.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1179.

[2]) Compt. rend. 125, 271; Chem. Centralbl. 1897, II, 609, Annal. de chim. phys. [7] 13, 30, Chem. Centralbl. 1898, I, 366.

[3]) Étud de dynamique Amsterdam 1884. (Bodländer, a. a. O. S. 394).

Autoxykatalyse.

Berzelius hat für alle Vorgänge, bei denen der Verlauf einer Reaktion durch die Anwesenheit irgend eines dritten indifferenten Körpers ermöglicht, oder die Geschwindigkeit der Reaktion beschleunigt wird, den Namen Katalyse eingeführt. Mitscherlich gibt diesen Erscheinungen die Bezeichnung Kontaktwirkungen, und Keßler führt dafür den Begriff der chemischen Induktion ein.

Da sich beim Studium der oben erwähnten Vorgänge trotz scheinbarer Gleichheit des äußeren Verlaufs derselben der wesentliche Unterschied in dem Mechanismus der Wirkung herausgestellt hat, daß in dem einen Fall durch den dritten Körper nur die Auslosung einer ruhenden Reaktion, im anderen Fall aber die Beschleunigung einer schon im Gang befindlichen, aber langsam verlaufenden Reaktion herbeigeführt wird[1]), unterscheidet man neuerdings scharf zwischen diesen beiden Arten der Wirkung, und Ostwald[2]) bezeichnet als Katalysatoren nur solche Substanzen, welche eine Änderung der Beschleunigung des Reaktionsverlaufs bewirken, versteht also unter Katalyse die Beschleunigung

[1]) Van 't Hoff (Vorträge I, 211) hebt im Einklang mit Ostwald hervor, daß dabei keineswegs die Gleichgewichtslage geandert wird und sagt: „Theoretisch wurde man auch, bei Annahme von Einfluß derartiger Kontaktwirkungen auf das Gleichgewicht, auf ein Perpetuum mobile stoßen, indem das eine Mal die Kontaktsubstanz weggenommen, das andere Mal zugegeben wird, ein fortwährendes Hin- und Hergehen der Umwandlung wäre davon die Folge, was zu irgend einer Arbeitsleistung ohne Temperaturerniedrigung verwendbar wäre und so in Gegensatz zu den Forderungen der Thermodynamik käme."

[2]) Grundlinien d. anorgan. Chem., S. 109.

eines langsam verlaufenden chemischen Vorganges durch die Gegenwart eines fremden Stoffes. Diese Beschleunigung kann eine positive oder negative sein[1]), und dementsprechend kann man auch zwischen positiver und negativer Katalyse[2]) unterscheiden.

Bredig vergleicht in zutreffender Weise die Wirkung, die in der Auslösung eines völlig ruhenden Vorganges besteht, mit dem Ingangsetzen einer arretierten Dampfmaschine durch einmalige Beseitigung der Hemmung, wobei es hinsichtlich der eintretenden Geschwindigkeit des Ganges der Maschine gleichgültig ist, welche Kraft zur Beseitigung der Arretierung angewendet werden mußte. In gleicher Weise könnte man diese Wirkung mit der Entstehung einer Lawine vergleichen. Die Wirkung der Katalysatoren dagegen, d. h. der nur eine Beschleunigung herbeiführenden Stoffe, bringt er mit Ostwald in Vergleich mit der Wirkung der Schmiermittel bei dem Lauf einer Maschine.

Zu den Auslösungsvorgängen gehören die Erstarrung überkühlten Wassers durch ein Eiskriställchen, die Kristallisation übersättigter Lösungen durch Hinzugabe eines Kriställchens derselben oder einer isomorphen Substanz usw. Hierbei findet stets ein Übergang aus einem metastabilen Zustand in einen stabileren statt. Der Vorgang ist daher hier ein nicht umkehrbarer.

Wie sich aus dem oben abgeleiteten Begriff von Katalyse ergibt, gehören die von uns in den vorstehenden Teilen unserer Abhandlung bei der Autoxydation sich abspielenden zwei Arten von Vorgängen der Übertragung des Sauerstoffs zu den katalytischen Erscheinungen.

[1]) Bredig, Zeitschr. f. physikal Chem 31, 324; 37, 63.

[2]) Weitere Arbeiten uber Katalyse siehe Centnerszwer, Zeitschr. f. physikal. Chem 26, 1, Biegelow, ibid. 26, 503; Joung, Journ. Americ. Soc. 23, 119, 24, 297; Bogojawlensky, Zeitschr. f. physikal. Chem. 27, 585, Bredig, „Die Elemente der chem. Kinetik", Wiesbaden b. Bergmann, S. 142, aus Ergebnissen der Physiol. von Asher u. Spiro, I. Abt.; Euler, Zeitschr. f. physikal Chem. 36, 641; Schilow, ibid. 42, 641; Berthelot, Journ. de l'École polyt. 3, 274, Graham, Poggend. Annal. d. Phys. 17, 375; Bodländer, Zeitschr. f. Elektrochem 9, 782; Victor Henry u. Larguier des Bancels, Chem. Centr. 1903, II, 1103; A. Skrabal, ibid. 1904, I, 245; Titoff, Zeitschr. f. physikal. Chem. 45, 641.

In Anbetracht der Mannigfaltigkeit[1]) der Wirkungsweise der Katalysatoren in verschiedenen Fällen der Katalyse, wobei auch noch ein und derselbe Katalysator in ihrem Mechanismus mitunter ganz verschiedene chemische Reaktionen herbeiführen kann, halten wir es für zweckmäßig, die katalytischen Erscheinungen, welche sich bei der Autoxydation abspielen, in einer besonderen Gruppe zusammenzufassen und dieselben als autoxydationskatalytische Erscheinungen, oder kurzweg als „Autoxykatalyse“ zu bezeichnen. Wir verstehen also unter Autoxykatalyse einen solchen Vorgang, dem eine Übertragung des molekularen Sauerstoffs an einen Körper (B) durch Vermittelung eines Körpers (A), den Autoxykatalysator, zugrunde liegt. Letzterer braucht nicht am Anfang und am Ende des Prozesses als solcher sich wieder vorzufinden, er kann sich vielmehr auch während der Autoxykatalyse stets nur vorubergehend bilden. So spielen sich bekanntlich bei der Gewinnung der Schwefelsaure nach dem Kontaktverfahren und dem Bleikammerprozeß in Gegenwart von Eisenoxyd bzw. von salpetriger Säure autoxykatalytische Prozesse zwischen SO_2 und O_2 ab, bei denen die Autoxykatalysatoren nicht das Eisenoxyd (Fe_2O_3) bzw. die salpetrige Säure (N_2O_3) sind, sondern die sich vorübergehend bildenden Verbindungen Eisenoxydul (FeO) und Stickoxyd (NO), die den molekularen Sauerstoff übertragen, die aber in Gegenwart eines Überschusses von Sauerstoff nicht dauernd zum Vorschein kommen können. (Siehe auch S. 157/158.)

In bezug auf die Art der Übertragung des Sauerstoffs unterscheiden sich diese autoxykatalytischen Vorgänge darin, daß im einen Fall der Sauerstoff atomistisch oder hemimolekular übertragen wird, im anderen Fall molekular.

1. Atomistisch erfolgt die Übertragung auf einen Acceptor. Für diese Vorgänge wählen wir die Bezeichnung atomistische oder hemimolekulare Autoxykatalyse.

2. Molekular findet sie statt bei der indirekten Autoxydation, d. h. in den Fällen, in denen der mit molekularem Sauerstoff

[1]) Siehe M. Bodenstein, Über Katalyse u. Katalysatoren, Chem.-Ztg. 1902, S. 1075, sowie Noyes u. Sammet, Zeitschr. f. physikal. Chem. 41, 11.

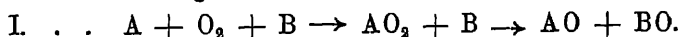
reagierende Körper (indirekter Autoxydator) durch eine Vorreaktion des dritten Körpers (Pseudoautoxydator) gebildet wird, und diese bezeichnen wir als molekulare Autoxykatalyse.

Selbstverständlich kann jede molekulare Autoxykatalyse noch eine atomistische oder hemimolekulare Autoxykatalyse zur Folge haben.

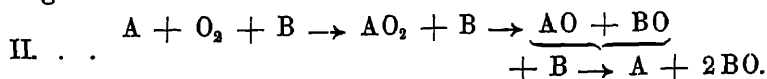
Die atomistische, durch eine gewohnliche chemische Reaktion bedingte Sauerstoffübertragung ist ihrer ursächlichen Wirkung nach zu unterscheiden von den häufig sich abspielenden dynamisch-chemischen Übertragungen, bei welchen der erste Vorgang eine Dissoziation ist, bewirkt durch Wärme, Licht, Elektrizität, Oberflächenspannung, Kapillarität, also irgend eine Energiewirkung. Auch diese Art der Übertragung kann sich mit den anderen kombinieren, so daß diese Vorgänge miteinander oder hintereinander verlaufen.

Atomistische oder hemimolekulare Autoxykatalyse.

Bezeichnen wir den atomistischen Überträger (Katalysator) mit A (Autoxydator), den sauerstoffaufnehmenden Körper mit B (Acceptor), so läßt sich gemäß der oben angegebenen Erklärung die atomistische Autoxykatalyse durch folgende allgemeine schematische Gleichung ausdrücken:

I. . . $A + O_2 + B \rightarrow AO_2 + B \rightarrow AO + BO.$

Hierher gehört beispielsweise die Übertragung des Sauerstoffs an arsenige Säure durch Natriumsulfit.

Ist aber der bei der primären Sauerstoffübertragung gebildete Körper AO fähig, unter den obwaltenden Bedingungen noch weiteren atomistischen Sauerstoff unter Rückbildung des ursprünglichen Körpers A abzugeben, so läßt sich der Gesamtvorgang in folgender Weise darstellen:

$$\text{II.}\quad A + O_2 + B \rightarrow AO_2 + B \rightarrow \underbrace{AO + BO}_{} \\ + B \rightarrow A + 2BO.$$

Als Beispiel mag hier die Übertragung des Sauerstoffs durch Cerosalze an Glukose erwähnt sein (s. S. 113).

Wie aus der obigen Darlegung hervorgeht, betrachten wir

als das Wesen der hemimolekularen Autoxykatalyse nicht unbedingt die fortwährende Regeneration des Katalysators, sondern einzig und allein die Funktion desselben, Sauerstoff an andere Körper atomistisch zu übertragen. Die bis jetzt als eigentliche katalytische Übertragung des Sauerstoffs angesehenen Fälle, bei welchen die Regeneration des Katalysators stattfindet, bilden daher nach der oben gegebenen Definition nur spezielle Fälle der Autoxykatalyse.

Die hemimolekulare Autoxykatalyse beschäftigt sich also mit der Übertragung des molekularen Sauerstoffs in atomistischer Form durch den Körper A, den Autoxydator, auf einen Körper B, den Acceptor, wobei wir betonen, daß der Körper B im Sinne des Ostwaldschen Begriffs der Katalyse — Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit einer schon für sich verlaufenden Reaktion — ein solcher sein muß, welcher schon für sich allein, wenn auch mitunter sehr langsam, sich mit Sauerstoff vereinigen kann, mit anderen Worten, er muß oxydabel sein.

Im ersten Teil unserer Arbeit haben wir angegeben[1]), daß die Metalle ausgesprochene Autoxydatoren sind, und in der Tat kennen wir eine ganze Reihe von Vorgängen, bei welchen dieselben als Übertrager des Sauerstoffs (Katalysatoren) wirken.

Ist von den Alkalimetallen bekannt, daß sie bei der Autoxydation teilweise glatt in Peroxyde übergehen, so wissen wir anderseits, daß diese Alkaliperoxyde sehr energische Oxydationswirkungen auszuüben vermögen.

Wird z. B. nach H. Bamberger[2]) Natriumperoxyd mit Kohle auf 300 bis 400° erwarmt, so gibt dasselbe unter starker Wärmeentwickelung seinen samtlichen Sauerstoff an Kohlenstoff (Acceptor B) ab und bildet sich der ursprüngliche Autoxydator Natrium (A) zurück. Durch eine geeignete Mischung von Alkalimetall oder einem ähnlich wirkenden Metall[3]) und Kohle müßte

[1]) Siehe S. 53.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 451.

[3]) Selbstverständlich müßte bei dieser übertragenden Wirkung des Autoxydators die als Nebenreaktion verlaufende Bildung von Karbonat, die den Autoxydator mit der Zeit aufbraucht, ausgeschlossen werden

deshalb eine unverhältnismäßig große Menge Kohle durch freien Sauerstoff unter Umwandlung ihrer potentiellen Energie in kinetische zu Kohlensäure oxydiert werden können. Dieser Prozeß verläuft also nach Schema II.[1]).

Läßt man dagegen auf Natriumperoxyd noch metallisches Natrium einwirken oder läßt die Verbrennung des Natriums mit einem entsprechenden Überschuß des letzteren vor sich gehen, so überträgt das Natriumperoxyd seinen Sauerstoff atomistisch auf Natrium als Acceptor unter Bildung von Natriumoxyd, welcher Prozeß sich in analoger Weise bei Anwendung von Phosphor, Schwefel, Jod, arseniger Säure, Kohlenoxyd, Zinn und anderen ähnlich sich verhaltenden Stoffen vollzieht, also nach Schema I.[2]).

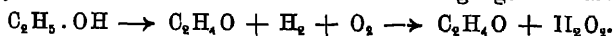
An den Alkalimetallen als Autoxydatoren zeigt sich also in schöner Weise, wie bei dem Verlauf der hemimolekularen Autoxykatalyse, je nach Natur und Menge des Acceptors, die atomistische Übertragung des Sauerstoffs entweder unter Regenerierung des Autoxydators — Katalysators — oder unter Verbrauch desselben als Oxyd verlaufen kann. Hierin liegt ein Verhalten, welches allen Metallen gemeinschaftlich ist.

In der Tat ist bekannt, daß man durch Vermittelung von metallischem Kupfer größere Mengen von Luftsauerstoff auf organische Stoffe übertragen kann, worauf z. B. auch die technische Darstellung des Formaldehyds, neuerdings auch des Acetaldehyds aus den Alkoholen beruht[3]). Ein gleiches Verhalten gegenüber

[1]) Siehe S. 147.

[2]) Siehe S. 147

[3]) Besonders durch die Arbeiten von Jpatiew (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 596, 3579; Journ. prakt. Chem. (2) **67**, 420; Chem. Centralbl. 1903, II, S. 335), auch von Ehrenfeld (a. a. O. [2] **67**, 428), ferner von Sabatier und Senderens (Compt. rend. **136**, 738, 921, 983; Chem. Centralbl. 1903, I, S. 955, 1118, 1212) wurde gezeigt, daß die Alkohole unter Wirkung der Wärme in Aldehyde und Wasserstoff zu zerfallen vermögen. Es ist deshalb bei der Oxydation der Alkohole durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Metallen ein indirekter Autoxydationsvorgang anzunehmen, wobei der indirekte Autoxydator Wasserstoff durch den Sauerstoff unter Vermittelung der Metalle wegoxydiert wird. Das bei der Oxydation des Alkohols in der Aldehydlampe nachweisbare Wasserstoffperoxyd ist als primäres Produkt dieser Oxydation anzusehen. Der Ausdruck des Vorganges ist daher:

$$C_2H_5.OH \longrightarrow C_2H_4O + H_2 + O_2 \longrightarrow C_2H_4O + H_2O_2.$$

organischen Verbindungen zeigen Silber, Platin usw., auch kann man je nach Wahl der Bedingungen mit Platin als Überträger statt Aldehyd auch Essigsäure erhalten.

Das bekannteste und zugleich technisch wichtigste katalytisch wirkende Metall ist ohne Zweifel das Platin.

Jeder Chemiker kennt das Döbereinersche Feuerzeug, welches auf dem von H. Davy[1]) im Jahre 1817 erkannten Prinzip der katalytischen Wirkung des Platins beruht, und wobei durch Vermittelung von Platinschwamm unter Erglühen Wasserstoff mit Sauerstoff vereinigt wird. Die Verbrennung der Alkohole zu Aldehyden bezw. Säuren durch Vermittelung von Platin ist bereits weiter oben erwähnt worden, und allgemein bekannt ist das von Phillips bereits im Jahre 1831 geschilderte, später von F. Wöhler u. Mahla, besonders aber von Cl. Winkler wieder aufgenommene und in neuester Zeit durch die hervorragenden Verdienste der Bad. Anilin- und Sodafabrik, hier insbesondere von Rudolf Knietsch[2]), zu einem wichtigen Zweig der chemischen Großindustrie gewordene Kontaktverfahren zur Gewinnung von Schwefelsäure aus Schwefeldioxyd und Luftsauerstoff (Röstgase), wobei ebenfalls das Platin die vermittelnde Rolle spielt.

Die Ursache dieser katalytischen Eigenschaft des Platins ist dieselbe wie bei allen Metallen und überhaupt bei allen Autoxydatoren im allgemeinen: die ungesättigte Natur desselben[3]).

Platin wirkt also im Grunde genommen durch eine Zwischenreaktion, also wie in dem vorhergehenden Beispiel das Natrium, bei welchem man die Zwischenstufe in augenfälliger Weise als Natriumperoxyd fassen kann. Und in der Tat zeigt, wie schon längst bekannt ist[4]), mit Luft behandeltes Platin einerseits spe-

Wasserstoffperoxyd bildet mit Wasserstoff evtl. Wasser. Siehe ferner A. Glaessner, (Chem. Centralbl. 1902, II, S. 731): die Bildung von Formaldehyd aus Methylalkohol unter der Mitwirkung kolloidalen Platins usw.

[1]) Kopp, Gesch. d. Chemie 4, 226.

[2]) Ber. d. deutsch. chem Ges. 34, 4069.

[3]) Siehe S. 101.

[4]) Siehe Engler u. L. Wöhler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 29, 1, woselbst die wichtigeren diesbezüglichen Beobachtungen zusammengestellt sind, ferner L. Wöhler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 3475, auch dessen Habilitationsschrift, Karlsruhe 1901.

zifische Superoxydreaktionen, anderseits die auch für Natrium charakteristische hälftige und ganze Abgabe des durch Autoxydation aufgenommenen Sauerstoffs. Wirkt das Platin bei den meisten katalytischen Prozessen, gleich dem Natrium in Gegenwart von Kohle, unter Rückbildung des metallischen Platins, so zeigt sein Verhalten gegenüber arseniger Säure, wobei mit Luft behandeltes Platin ebenso wie Natriumperoxyd auch unter nachherigem Luftabschluß die arsenige Säure zu Arsensäure unter Bildung von Arseniat oxydiert[1]), daß es ebenso wie Natrium den durch Autoxydation aufgenommenen Sauerstoff unter gewissen Bedingungen auch nur hälftig abgeben kann.

Über die katalytische Wirkung des Platins ist schon eine ganze Reihe verschiedener Ansichten ausgesprochen worden[2]), wobei man demselben entweder eine mehr mechanische (verdichtende) oder eine mehr chemische Rolle zuschrieb.

Soll auch die Möglichkeit des Einflusses einer Attraktionswirkung des Platins, eine dadurch bedingte Verdichtung der Wirkungssphäre der reagierenden Stoffe nicht als ausgeschlossen angesehen werden, so lassen sich die bisher gemachten Beobachtungen in der Hauptsache doch durch die oben schon kurz erörterte zweite Art der Wirkung des Platins auf dem Wege von Zwischenreaktionen besser veranschaulichen.

Dabei erinnern wir daran, daß wir die autoxydierende Wirkung nicht der gesamten Masse des Platins, sondern jeweils nur den infolge seiner ungesättigten Natur, den obwaltenden äußeren Bedingungen (Temperatur und Druck) entsprechenden, dissoziierten aktiven Teilchen, also mit ungesättigten Valenzen von höherem Potential, zuschreiben.

Hierzu muß noch bemerkt werden, daß die katalytische Wirkung der Metalle oftmals nicht eine einfache, sondern insofern eine kombinierte ist, als der ungesättigte Charakter des Metalls häufig nicht bloß gegenüber dem einen Komponenten, dem Sauerstoff, sich äußern, son-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 29, 7.
[2]) Siehe darüber auch Ostwald, Vortrag, Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 995, sowie die Arbeiten von Bredig u. a.

dern gleichzeitig auch gegenüber dem anderen in Reaktion tretenden Komponenten, z. B. gegenüber Wasserstoff, in die Erscheinung treten kann. Die aktivierende Wirkung des Metalls kann also dabei eine aus den beiden Wirkungen zusammengesetzte summarische sein.

Da wir wissen, daß Platin und andere Metalle die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs, wahrscheinlich durch Zwischenbildung von Metallhydrüren, ganz wesentlich erhöhen — wir verweisen auf die Arbeiten von Sabatier und Senderens[1]), Knövenagel mit Schülern[2]), ferner H. Gautier[3]), Leduc[4]) u. a. —, so beschränkt sich die aktivierende Wirkung des Platins bei der Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff jedenfalls nicht bloß auf den Sauerstoff, sondern erstreckt sich auch auf den Wasserstoff, und die Wirkung ist also dabei eine kombinierte, d. h. eine sowohl den Sauerstoff als den Wasserstoff übertragende.

Es darf als eine weitere Stutze und eine Erweiterung der obigen Ausführungen gelten, daß nach dem Befund Winkelmanns[5]) der Wasserstoff bei der Diffusion durch Palladium, sowie durch Platin teilweise in Atome sich spaltet und nur in Form der letzteren durch die Metalle hindurchgeht.

Auch der Einfluß der Metalle auf die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bei den Versuchen von Victor Meyer und Askenasy[6]) gehört hierher.

Wie schon bei der Besprechung der Autoxydationsvorgänge hervorgehoben wurde, können außer den Metallen selbst auch solche Metallverbindungen als Autoxydatoren wirken, die zum Teil noch den ungesättigten metallischen Charakter besitzen. Diese können daher auch als energische Autoxykatalysatoren, also als Sauerstoffüberträger, funktionieren.

Zu den bekanntesten Metallverbindungen dieser Art gehören

[1]) Compt. rend. **132**, 210, **124**, 1358; **128**, 1173; **130**, 1761, **131**, 40, 187, **133**, 321, **134**, 514, 689, 1127, 1185, **135**, 87, 225, 278; **137**, 301.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2816, 2823, 2829, 2848, 2857, 2861
[3]) Compt. rend. **134**, 1108
[4]) Ibid. **135**, 1332; **136**, 1254
[5]) Annal. d. Phys. (4) **6**, 104, **8**, 388.
[6]) Lieb. Annal. **269**, 70

die in neuerer Zeit bei dem Kontaktschwefelsäureverfahren ebenso wie das Platin technisch verwendeten Sauerstoffverbindungen des Eisens[1]), wobei das Eisenoxyd zunächst durch das Schwefeldioxyd zu Eisenoxydul reduziert wird[2]). Auch dabei lagert sich molekularer Sauerstoff an das Eisenoxydul, und das gebildete Peroxyd oxydiert das Schwefeldioxyd (Acceptor) zu Schwefeltrioxyd unter Rückbildung des Autoxydators.

Dieselbe Rolle kommt den Kupferverbindungen bei dem bekannten Deaconprozeß zu, wobei durch die sauerstoffübertragende Wirkung der Kupferverbindungen der Luftsauerstoff den Wasserstoff der Salzsaure unter Ausscheidung von Chlor wegoxydiert.

Ähnlicher Natur sind auch die Vorgänge beim Auerbrenner[3]), soweit sie sich auf den Chemismus desselben beziehen. Auch hier ist es die Fähigkeit ungesattigter Ceroxyde[4]), in dem Gasgemisch durch abwechselnde Oxydation und Reduktion den Luftsauerstoff auf das brennbare Gas zu übertragen und durch die erzeugte Energie in spezifischer Weise eine stärkere Lichtausstrahlung — neben der durch geringes Wärmestrahlungsvermögen der Cererde verursachten — zu bewirken.

Le Chatelier u. Boudouard[5]), sowie Nernst u. Bose[6]) erklären das Leuchten der heißen Erden dadurch, daß diese infolge ihres geringeren Vermögens, Warme auszustrahlen, der Temperatur der Bunsenflamme, in der sie sich befinden, näher kommen als andere Stoffe, die ein stärkeres Wärmestrahlungsvermögen besitzen. Wir glauben, daß diese Erklärung nicht im Widerspruch steht mit der Möglichkeit der Mitwirkung eines chemischen Vorganges, der auf das autoxykatalytische Verhalten der Edelerden des Auerstrumpfes zurückzuführen ist. Schon a priori wird man von rein chemischem Standpunkt aus mit Recht behaupten

[1]) D. R.-P Nr. 107995; 108446 vom Ver. chem. Fabriken Mannheim.

[2]) Siehe Wohler u. Mahla 1852 (bei Knietsch, Ber d deutsch. chem. Ges. 34, 4073).

[3]) Killing, Journ. f. Gasbel 1896, S. 697, 1903, S 445.

[4]) Boguslav Brauner, Zeitschr. f. anorg. Chem. 34, 207.

[5]) Compt. rend. 126, 1861. Siehe ferner Ed. R. Nichols, Journ. Franklin Inst 150, 374, White und Traver, Journ. Soc. chem. Ind. 1902, S. 1012.

[6]) Physikal. Zeitschr. 1, 290

können, daß es bei der Leichtigkeit, mit welcher höhere und niederere Oxydationsstufen gerade des Cers ineinander übergehen und unter dem wechselnden Einfluß oxydierender und reduzierender Gase der Bunsenflamme als geradezu auffallend bezeichnet werden müßte, wenn eine autoxykatalytische Wirkung nicht stattfinden würde. Wir erinnern daran, daß ein Auerstrumpf, wenn man ihn in geeigneter Weise einem Leuchtgasluftstrom aussetzt, ein „katalytisches" Erglühen und Leuchten zeigt, ohne daß dabei Bildung einer Flamme und Erhitzung durch diese eintritt, daß sich hierbei also die Auerstrumpferden gerade so verhalten, wie das notorisch „katalytisch" wirkende Platin, von dem Jeder weiß, daß es ganz in gleicher Weise weiterglühen kann, wenn man es einem Leuchtgasluftgemisch oder anderen oxydierend und reduzierend wirkenden Gasgemischen aussetzt. Auch der Umstand, daß die Edelerden verschiedene Farben aussenden, je nachdem man sie in der Oxydationsflamme oder in der Reduktionsflamme auf gleiche Temperatur erhitzt, weist auf die Mitwirkung chemischer Vorgänge beim Zustandekommen des Auerlichtes hin.

Die Tatsache, daß auf anderem Wege, z. B. durch Elektrizität, ins Glühen versetzte Edelerden die gleichen Lichtmengen ausstrahlen wie die im Bunsenbrenner auf dieselbe Temperatur erhitzten, widerspricht durchaus nicht einer autoxykatalytischen Mitwirkung für letzteren Fall. Ganz geringe Temperaturschwankungen und insbesondere Schwankungen in der Zusammensetzung der mit der Cererde in Kontakt tretenden Gase, wie sie z. B. auch Auer von Welsbach [1]) annimmt, genügen, um die Fortdauer des Vorganges unter Annahme von Zwischenreaktionen zu unterhalten. Wir erinnern dabei an die von Nernst [2]) im Hinblick auf die katalytische Sauerstoffübertragung des Platins betonten Beobachtungen Ruers [3]) über die Lösung des Platins unter der Wirkung des Wechselstromes. Unter der Annahme größerer oder geringerer sich wiederholender Schwankungen der oben angedeuteten Art kann der aus den Maximal- und Minimaltemperaturen jener Schwan-

[1]) Journ. f. Gasbeleuchtung **44**, 661.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 750.
[3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **44**, 81, auch Chem. Centralbl. 1903, **1**, 917.

kungen sich zusammensetzende Lichteffekt ganz der gleiche sein wie derjenige, der sich aus einer zwischen jenen Grenztemperaturen gelegenen Zwischentemperatur durch elektrisches Erglühen ergibt. Auch Haber[1]) hält neuerdings die Möglichkeit eines solchen Vorganges ausdrücklich offen, wenn er auch glaubt, demselben keine größerere Bedeutung für die Bildung des Auerlichtes beimessen zu sollen. „Wenn," so sagt Haber, „der Strumpf an der Grenze des verbrennenden Gases gegen die Außenluft hängt und diese Grenze rasche rythmische Schwankungen erfährt, kann abwechselnd Luft und Wassergas an den Strumpf treten, und es kann eine Erscheinung, wie sie eben erläutert wurde[2]), zustande kommen." Damit erscheint die hauptsächlich zuerst von Killing[3]), besonders auch von Bunte[4]) vertretene Auffassung einer neben den physikalischen Phänomenen sich abspielenden autoxykatalytischen Mitwirkung[5]) der Cererde im Auerstrumpf — wenn darin auch nicht die hauptsächlichste Ursache der Lichtemission zu erblicken ist — prinzipiell als den tatsächlichen Verhältnissen entsprechend.

Hier seien auch die Beobachtungen von O. Brunck[6]) erwähnt, nach denen molekularer Sauerstoff beim Überleiten über erhitztes Manganperoxyd und andere Metalloxyde ozonisiert wird.

Außer den besprochenen katalytischen Wirkungen der Metalle und deren Oxyde sind auch solche von scheinbar neutralen Körpern bekannt, wie z. B. von Kieselgur, Glas, Ton, Kohle usw. Auch bei diesen muß unter den besonderen Bedingungen ihrer katalytischen Wirkung das Auftreten von ungesättigten Valenzen angenommen werden. Dabei können durch Änderung der Bedingungen, z. B. Hitze, Licht usw., freie Valenzen auftreten, die unter gewöhnlichen Umständen nicht zum Vorschein kommen.

Zum Schluß möge noch an die bekannte katalytische Wirkung

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem 38, 63.
[2]) Damit ist gemeint ein Mehrausstrahlen von Licht infolge fortgesetzter Temperaturschwankungen (z. B. zwischen 1400° und 1600°) durch wechselnde Oxydation und Reduktion an den Certeilchen des Strumpfes
[3]) Journ. f. Gasbeleuchtung 39, 697.
[4]) Ber d. deutsch. chem. Ges. 31, 5.
[5]) Siehe dagegen E. Baur, ibid. 36, 3041.
[6]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 10, 222.

der wässerigen Losungen von Metallverbindungen erinnert werden, wie z. B. an die beschleunigenden Oxydationswirkungen der Verbindungen des Kupfers, Mangans, Kobalts, Eisens usw.

So hat z. B. Lothar Meyer[1]) eine beschleunigende Wirkung vom Kupfervitriol auf die Oxydation der schwefligen Säure durch Sauerstoff nachweisen können, wobei von ihm konstatiert wurde, daß diese Eigenschaft besonders denjenigen Metallsalzen zukommt, die am leichtesten von einer Oxydationsstufe in die andere übergehen.

Ammoniakalische Kupfersalzlosung wird bekanntlich durch Traubenzuckerlösung leicht reduziert, nimmt dann aber aus der Luft sofort Sauerstoff auf, um neuerdings reduziert zu werden, welches Spiel der Oxydation und Reduktion weiter geht, bis der gesamte Zucker oxydiert ist. Von dieser übertragenden Eigenschaft der ammoniakalischen Kupfersalzlösungen kann auch ausgedehnter praktischer Gebrauch gemacht werden, wie das z. B. bei der Darstellung vieler Indophenole mit ausgezeichnetem Erfolg geschieht.

Gleiches gilt für die übertragende Wirkung der Cerverbindungen.

Alle diese ubertragenden Wirkungen sind Fälle von Autoxydation, die im ersten Teil dieser Schrift ausführlich beschrieben und behandelt sind. Bei allen diesen Prozessen findet die Übertragung des molekularen Sauerstoffs durch das kontinuierliche Spiel abwechselnder Oxydation und Reduktion der Metallverbindungen statt.

Voraussetzung der Kontinuität des Vorganges ist einerseits die Möglichkeit einer schnellen Absättigung des Übertragers auf dem Ionenweg und anderseits die Gegenwart solcher Stoffe, welche wie Traubenzucker usw. die Eigenschaft besitzen, nicht nur den einen Teil des gebildeten peroxydartigen Sauerstoffs, sondern auch noch den anderen Restteil desselben aufzunehmen, so daß der Katalysator (Autoxydator) zu der ursprünglichen ungesättigten Verbindung zurückverwandelt wird.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 3060 Siehe auch A. Titoff, Zeitschr. f. physikal. Chem. 45, 641.

In allen obigen Fällen, bei denen eine Regeneration des Überträgers stattfindet, ist die Wirkung desselben und damit der Verlauf des Prozesses ein kontinuierlicher und von der Menge des Überträgers mehr oder weniger unabhängiger. Findet aber bei der Katalyse nur eine Übertragung eines Teiles des peroxydartigen Sauerstoffs statt — wie z. B. bei Übertragung des Sauerstoffs durch Vermittelung ammoniakalischer Kupferoxydullösung an Stickstoff der Luft unter Bildung von Nitrit[1]), oder bei der Übertragung des Luftsauerstoffs an arsenige Säure durch Vermittelung von Cersalzen, welche nicht wieder zu der ursprünglichen Ceroverbindung, sondern nur zu der Ceriverbindung reduziert werden —, so ist dieselbe durch den Verbrauch des Überträgers begrenzt und der Verbrauch an Katalysator (Autoxydator) steht in einfachem stöchiometrischem Verhältnis zu dem aus dem Acceptor gebildeten Oxydationsprodukt.

Vorgänge dieser und ganz besonders der ersteren Art besitzen für die biologischen Vorgänge in der Zelle eine ganz besondere Bedeutung. (Näheres darüber siehe über die „Rolle des Sauerstoffs im lebenden Organismus“, S. 181.)

Bleikammerprozeß.

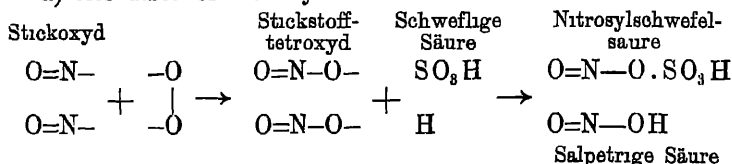
In den folgenden Ausführungen machen wir einen Versuch, den Bleikammerprozeß im Lichte unserer Autoxydationstheorie einer näheren Betrachtung zu unterziehen und die Hauptvorgänge desselben unter Zugrundelegung der Gesetzmäßigkeiten zu erklären, welche sich bis jetzt bei dem Studium der Autoxydationserscheinungen ergeben haben. Wir gelangen dabei zu einer Auffassung, welche sich zwar in mancher Beziehung an die Ansichten anschließt, welche bisher von anderen Chemikern, insbesondere von Lunge, über diesen schon so viel behandelten Prozeß aufgestellt worden sind, die aber unseres Erachtens in mancher Hinsicht und ganz besonders in Beziehung auf den Primärprozeß der Sauerstoffaufnahme und dann der Übertragung neue Gesichtspunkte enthält.

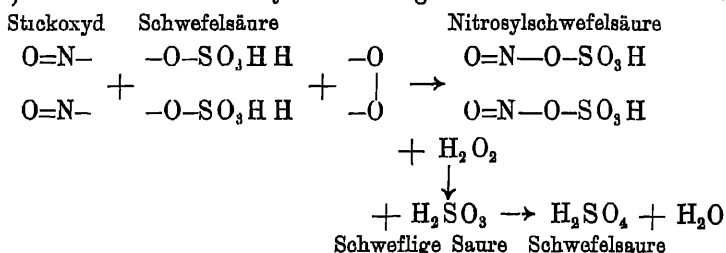
Der in den Bleikammern wirksame Autoxydator ist nach

[1]) Lieb. Ann. 101, 283.

unserer Ansicht das sehr reaktionsfähige Stickoxyd. Wie aus den schon weiter oben gegebenen Darlegungen (S. 67, auch S. 122) ersichtlich ist, kann die Wirkungsweise desselben eine doppelte sein.

a) Als direkter Autoxydator:

$$\begin{array}{ccccccccc} \text{Stickoxyd} & & & & \text{Stickstoff-tetroxyd} & & \text{Schweflige Säure} & & \text{Nitrosylschwefel-säure} \\ O{=}N- & & -O & & O{=}N{-}O- & & SO_3H & & O{=}N{-}O.SO_3H \\ & + & | & \rightarrow & & + & & \rightarrow & \\ O{=}N- & & -O & & O{=}N{-}O- & & H & & O{=}N{-}OH \\ & & & & & & & & \text{Salpetrige Säure} \end{array}$$

b) Als indirekter Autoxydator in Gegenwart von Schwefelsäure:

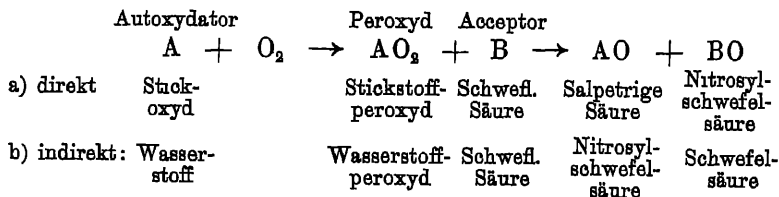
$$\begin{array}{cccccccc} \text{Stickoxyd} & & \text{Schwefelsäure} & & & & \text{Nitrosylschwefelsäure} \\ O{=}N- & & -O{-}SO_3H\,H & & -O & & O{=}N{-}O{-}SO_3H \\ & + & & + & | & \rightarrow & \\ O{=}N- & & -O{-}SO_3H\,H & & -O & & O{=}N{-}O{-}SO_3H \\ & & & & & & + H_2O_2 \\ & & & & & & \downarrow \\ & & & & & & + H_2SO_3 \rightarrow H_2SO_4 + H_2O \\ & & & & & & \text{Schweflige Säure} \quad \text{Schwefelsäure} \end{array}$$

Der Kammerprozeß setzt sich demnach aus zwei konkurrierenden Autoxydationsvorgängen zusammen[1]), von welchen je nach dem Zusammentritt des Stickoxyds mit molekularem Sauerstoff und der schwefligen Säure

a) für sich allein,

b) in dem feinen Schwefelsäureregen bzw. Schwefelsäuredunst der Kammern

der eine oder der andere verläuft.

In beiden Fällen findet hälftige Abgabe des aufgenommenen Sauerstoffs an den Acceptor, schweflige Säure, statt nach dem allgemeinen Schema für solche hälftige Übertragungen des molekularen Sauerstoffs:

	Autoxydator			Peroxyd		Acceptor				
	A	$+$	O_2 $\rightarrow$	AO_2	$+$	B	$\rightarrow$	AO	$+$	BO
a) direkt	Stickoxyd			Stickstoffperoxyd		Schwefl. Säure		Salpetrige Säure		Nitrosylschwefelsäure
b) indirekt:	Wasserstoff			Wasserstoffperoxyd		Schwefl. Säure		Nitrosylschwefelsäure		Schwefelsäure

[1]) Diese Vorgänge fassen wir als Ionenreaktion auf.

Die Kontinuität des Vorganges ist hier bedingt durch die spezifische Eigenschaft der Nitrosylschwefelsäure bzw. der salpetrigen Säure, bei den in den Kammern herrschenden Bedingungen unter Zersetzung und Desoxydation des neben Stickoxyd dabei resultierenden Stickstoffdioxyds die Rückbildung des Autoxydators — Stickoxyd — herbeizuführen.

Betrachtet man den Vorgang summarisch, so bekommt man in der Tat, entsprechend der Auffassung von Lunge, den Eindruck, daß die am Anfang und am Ende sich scheinbar unverändert vorfindende salpetrige Säure in Form ihrer beständigeren Verbindung mit Schwefelsäure (Nitrosylschwefelsäure) den Katalysator (die salpetrige Säure) und scheinbar auch den Sauerstoffüberträger spielt.

Doch ist aus dem obigen ersichtlich, daß dies nur eine Folge der besonderen Bedingungen in den Bleikammern ist, wo ein energischer Autoxydator (Stickoxyd) in überschüssigem Sauerstoff auf einen gierigen Acceptor (schweflige Säure) wirkt und dabei einen hier beständigen Körper (salpetrige Säure in Form von Nitrosylschwefelsäure) bildet.

Auch die Resultate abnormer Falle, wie Auftreten von Stickstofftetraoxyd am Schluß, bzw. von Salpetersäure in den Kammern, stimmt mit dem oben angeführten Verlauf überein. Es liegt also im Bleikammerprozeß ein durch die folgend ausgeführten Mechanismen besonders gekennzeichneter Fall der Katalyse vor:

1. ein Körper — die salpetrige Säure — wirkt als Katalysator infolge ihrer Eigenschaft, reaktionsfähige, sauerstoffübertragende Spaltstücke — Stickoxyd und Stickstoffdioxyd — zu geben.

2. Die Regeneration des eigentlichen Sauerstoffüberträgers (Stickoxyd) wird nicht durch Desoxydation des Katalysators (der salpetrigen Säure) allein, vielmehr hauptsächlich durch primäre Dissoziation desselben (der salpetrigen Säure) in Stickoxyd und Stickstoffdioxyd bewirkt.

Wir haben es demnach mit einem Fall zu tun, in welchem sich der allgemeine Begriff eines Katalysators (salpetrige Säure) nicht deckt mit dem, was wir als Sauerstoffüberträger, d. h. Aut-

oxykatalysator verstehen. Die salpetrige Säure ist somit hier gewissermaßen die beständige Form und der stetige Erzeuger des Autoxykatalysators (Sauerstoffüberträgers), das heißt des Stickoxyds.

Molekulare Autoxykatalyse.

In dem Kapitel über indirekte Autoxydation haben wir an einer größeren Zahl von Fällen gezeigt, daß außer der direkten Anlagerung des molekularen Sauerstoffs eine solche auch durch Vermittelung anderer Stoffe erfolgen kann.

Diese Art der Sauerstoffanlagerung bezeichneten wir im Gegensatz zur direkten Sauerstoffaddition als Vorgänge der indirekten Autoxydation.

Die Vorgänge der indirekten Autoxydation konnen, da sie sich unter Vermittelung eines dritten Körpers vollziehen, ebenfalls als katalytische Prozesse bezeichnet werden, und wir haben ihnen daher vorhin (S. 147) mit Bezug auf die dabei immer stattfindende molekulare Sauerstoffübertragung den Namen „molekulare Autoxykatalyse“ beigelegt.

Die indirekte Autoxydation besteht nach unseren Darlegungen darin, daß ein Körper A — der Pseudoautoxydator — infolge seiner ungesättigten Natur das Bestreben besitzt, sich mit Resten abzusättigen und durch diese primäre Reaktion einen neuen, den „indirekten Autoxydator“ zu bilden. Der erstere Vorgang, der die Voraussetzung des Gesamtverlaufs der Reaktion ist, wird in vielen Fällen durch äußere Bedingungen, seien sie chemischer oder energetischer Natur, beeinflußt.

Ein näheres Eingehen auf die Vorgänge bei der molekularen Autoxykatalyse ist nicht erforderlich, da dieselben mit der indirekten Autoxydation sich decken und demnach ausführlich unter diesem Titel abgehandelt worden sind.

Die Beeinflussungen der Autoxydation.

Sehr oft macht man die Wahrnehmung, daß die Autoxydationsvorgänge durch äußere Einflüsse eine wesentliche Veränderung erfahren. Dazu gehört die Beeinflussung durch die Gegenwart von Alkalien, Sauren und Salzen, durch die Wirkungen der Wärme, des Druckes, des Lichtes, elektrischer Entladungen, auch der radioactiven Stoffe usw.

Das Wesen dieser Einflüsse besteht in der Änderung der Dissoziationsverhältnisse und dadurch verursachter Änderung der Konzentration der reagierenden Teile. Alle Wirkungen, welche deshalb die Konzentration eines reagierenden Komponenten (z. B. der Ionen) steigern, müssen auch die Reaktion beschleunigen. Einflüsse dagegen, welche eine Dissoziation im Sinne der Bildung eines der die Reaktion bedingenden Komponenten ausschließen oder hemmen, werden eine gleich störende Äußerung auf den ganzen Verlauf des Vorganges ausüben.

Ein großer Teil der Autoxydationsvorgänge z. B. besteht, wie wir früher ausgeführt haben, in der Abgabe bzw. Entladung positiver Ladungen in Form von Wasserstoff-, Metall- usw. -Ionen, es ist dieser Vorgang daher im vorliegenden Fall an die Entladung positiver Ionen gebunden, und die Voraussetzung des Verlaufs solcher Autoxydationsvorgänge wird deshalb eine Dissoziation sein, welche die Entladung dieser Wasserstoff-, Metall- usw. -Ionen ermöglicht.

Jede Verzögerung der Abstoßung dieser Ladungen bedeutet eine Hemmung oder Verzogerung des Gesamtvorganges einerseits, jede Anreicherung von negativen Ionen, welche die positiven Ladungen zu entladen vermögen, anderseits eine Beschleunigung. Das Fehlen solcher entladenden Ionen muß Stillstand bedingen.

Wirkung der Alkalien, Säuren und Salze.

Über die Rolle, welche die Alkalien, auch die Säuren und die Salze bei der Autoxydation spielen, sind im Lauf der Zeiten vielerlei, zum Teil sehr voneinander abweichende Ansichten aufgestellt worden, ohne daß es bis jetzt gelungen wäre, die Ursachen der namentlich bei Gegenwart von Alkalien und von Salzen hervortretenden teils begunstigenden teils hemmenden Beeinflussungen klarzustellen.

Schönbein war der erste, der auch auf diesem Gebiete eine Reihe höchst wichtiger Beobachtungen machte. Er studierte besonders den Prozeß der Oxydation des Indigweiß in Anwesenheit von Alkalien [1]) und wies nach, daß die Oxydation zu Indigo unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffperoxyd vor sich gehe. Diese Wirkung erklarte er gemäß seiner theoretischen Grundanschauungen über die Oxydationsprozesse durch die Polarisation des gewöhnlichen Sauerstoffs zu dem negativ und positiv geladenen Ozon bzw. Antozon, von denen das erstere das Indigweiß zu Indigo (Ozonid) oxydiere, das andere Wasserstoffperoxyd (Antozonid) bilde. Da er in Übereinstimmung mit den damaligen Ansichten von Berzelius und von Liebig den Indigo für ein Sauerstoffadditionsprodukt des Indigweiß hielt und sonach von einer unrichtigen Voraussetzung ausging, können seine damaligen Auseinandersetzungen nicht zur Deutung des Vorganges herangezogen werden.

Bemerkenswert für die Erklärung der Wirkung der Alkalien bei der Autoxydation der Metalle und speziell des Eisens in Gegenwart von Wasser sind auch die Beobachtungen Schönbeins über die Passivität des Eisens, sowie der Tatsache, daß Eisenamalgam bei seiner Autoxydation in Gegenwart von Wasser Wasserstoffperoxyd liefert, woraus er schließt, daß dieses letztere auch bei der Autoxydation des reinen Eisens eine wichtige Rolle spielt.

Später hat dann Moritz Traube [2]) darauf hingewiesen, daß

[1]) Journ. f. prakt. Chem 81, 16 (1860).
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 1884.

gerade diejenigen Metalle, welche, wie z. B. die unedeln Schwermetalle, Eisen, Zink und Blei, in Gegenwart von Wasser durch Luftsauerstoff oxydiert werden, zu gleicher Zeit auch die Fähigkeit besitzen, Wasserstoffperoxyd in Hydroxyle zu zerlegen und sich mit diesen zu Hydroxyden zu verbinden — ein Befund, der neuerdings auch durch Dunstan[1]) vertreten, von Moody[2]) dagegen bestritten wird —, während diejenigen Metalle, wie die Edelmetalle und auch das Kupfer, welche in Gegenwart von Wasser sich nicht autoxydieren, auch durch Wasserstoffperoxyd nicht oxydiert werden. Dagegen zerlegen dieselben das letztere in Wasser und Sauerstoff, ohne sich dabei selbst zu verändern. Metalle, wie z. B. das Eisen, welche einerseits durch wässeriges Wasserstoffperoxyd oxydiert werden und andererseits mit Luftsauerstoff und Wasser der Autoxydation unterliegen, werden in alkalischer Lösung (Natriumcarbonat) weder durch Wasserstoffperoxyd noch auch durch Luftsauerstoff oxydiert.

In einer Arbeit über Autoxydation weist Haber[3]) darauf hin, daß die freie Energie der Autoxydation mit zunehmender Konzentration des gebildeten Peroxyds ein Ende erreiche. Fehlt es deshalb an einer Hilfsreaktion, durch welche das gebildete Peroxyd weggenommen wird, so kann der Vorgang unter Umständen erlahmen, ehe das Peroxyd beziehungsweise das Oxyd sich in nachweisbarer Menge gebildet hat. Die hemmende Wirkung des Alkalis beim Rosten des Eisens könnte nach Haber deshalb so gedacht werden, daß die Reaktion nicht in die Erscheinung tritt, weil das Eisen in Gegenwart von freiem Alkali sich mit Wasserstoffperoxyd nicht verbindet, das letztere also auch nicht weggeschafft wird. Da aber Traube andererseits nachgewiesen hat[4]), daß das Wasserstoffperoxyd durch metallisches

[1]) Proc Chem. Soc. 19, 150. Chem. Centralbl. 1903, II, 15. Moody (Proc Chem. Soc. 19, 239. Chem. Centralbl. 1904, I, 152) findet, daß ganz reines Wasserstoffperoxyd auf Eisen nicht einwirkt, wohl aber bei Gegenwart minimaler Mengen von Kohlensäure oder Salzsäure.

[2]) Chem. Centralbl. 1904, I, 152, 153.

[3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 34, 517.

[4]) Siehe a. a. O. S. 1884, Anmerkung.

Eisen katalytisch zersetzt, also dennoch — nur in anderer Weise als durch Bindung zu Hydroxyd — beseitigt wird, so läßt sich auch die Inaktivität des Eisens gegen das Rosten in Gegenwart von Alkali auf diese Weise nicht ausreichend deuten.

Wir teilen die Ansicht, daß in dem Verhalten des Eisens beim Rosten, sei dies durch Luftsauerstoff oder durch die Wirkung des Wasserstoffperoxydes hervorgerufen, in bezug auf die Beeinflussung durch Alkalien bzw. Säuren eine Analogie vorliegt, erblicken aber die letztere, wie weiter unten ausgeführt wird, nicht in der sekundären Wegschaffung des Wasserstoffperoxydes.

Auch Manchot[1]) hat sich in eingehender Weise mit der Frage der Wirkungsweise der Alkalien bei der Autoxydation beschäftigt. Er versuchte für die Wirkungsweise der Alkalien eine allgemein gültige Erklärung zu geben, kommt aber zu dem Schluß, daß dies vorerst nicht möglich sei. Wir geben in der folgenden Darlegung die hauptsächlichsten Betrachtungen wieder, die er über die verschiedenen Möglichkeiten der Wirkungen der Alkalien gemacht hat.

In manchen Fällen, wie z. B. bei gewissen in Wasser schon für sich löslichen Phenolen, wie Pyrogallol u. a., könnte nach ihm Alkalizusatz die Oxydationsfähigkeit möglicherweise dadurch erhöhen, daß die undissozierten Phenole durch Alkalizusatz als Phenolate zu Ionen dissoziert werden, daß dann durch die bei der Autoxydation gebildeten Alkaliperoxyde, deren Konzentration von der Konzentration des Alkalis abhängen kann, auch die Autoxydation entsprechend beeinflußt werde[2]). Der begünstigende Einfluß überschüssigen Alkalis könnte aber nach ihm auch dadurch bedingt sein, daß durch dieses die Hydrolyse der gebildeten salzartigen Verbindung zurückgedrängt und dadurch die Anzahl der reaktionsfähigen Ionen vermehrt, beziehungsweise die Konzentration der nicht dissoziierten Säure (Phenol) vermindert werde.

Bei alkalisch wirkenden Salzen, wie Borax oder Natrium-

[1]) Habilitationsschrift „Über freiwillige Oxydation", Leipzig bei Veit & Co., 1900.

[2]) Siehe auch Weyl u. Zeitler, Lieb. Ann. 205, 255. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 2666.

phosphat, ist nach Manchot die vorstehend gekennzeichnete Wirkung nicht anzunehmen, vielmehr müßten sich dabei unter Voraussetzung ihrer hydrolytischen Spaltung schon so viel Wasserstoffionen bilden, daß dadurch die Ionisierung der Phenole (z. B. des Oxanthranols in Anthrachinon und Wasserstoff) und damit auch ihre Autoxydation verhindert oder doch zurückgedrängt werden müßte. Die begünstigende Wirkung dieser Salze wird deshalb auf eine besondere katalytische Beeinflussung zuruckgeführt.

In dem Verhalten von neutralen Stoffen, als welche Manchot beispielsweise die Hydrazokörper ansieht[1]), deren Autoxydation durch die Anwesenheit von Alkali bedingt ist, erblickt derselbe ebenfalls lediglich eine katalytische Wirkung, die in einzelnen Fällen vielleicht darauf zuruckzufuhren sei, daß der der Autoxydation unterliegende Körper durch das Alkali aus einer nicht oxydabeln in eine isomere oxydable Form umgewandelt werde.

Im Zusammenhang mit der Frage der Passivität der Metalle behandelt Hittorf die Beeinflussung der Autoxydierbarkeit derselben durch die Gegenwart von Salzen, Säuren und Alkalien. Er weist nach, daß die Passivität des Eisens, ebenso wie diejenige des Chroms (auch des Nickels und Kobalts) in allen Medien nicht auf das Vorhandensein einer schützenden Oxydhaut[2]) beruhen konne, vielmehr auf eine zwangsweise Änderung ihrer Molekularkonstitution zurückzufuhren sei. Läßt man das Eisen als Anode auf eine wässerige Lösung von Natriumnitrat wirken, so entwickelt sich, falls der Strom so stark ist, daß er das Salz zerlegen kann, an dem Metall Sauerstoff, was mit dem Befund Schönbeins zusammenhängt, daß das nun passiv oder edel gewordene Metall sich mit dem Sauerstoff (Wasserstoffperoxyd) nicht mehr verbinden kann. Nur wenn das Metall in Berührung mit den austretenden Anionen einen Strom erzeugt, wird es inaktiv, was nicht bloß durch Verbindung mit einem Fremdstrom, sondern auch durch einen von selbst entstehenden Eigenstrom der

[1]) Siehe hieruber Biltz, S. 136 dieser Schrift

[2]) Siehe darüber auch Beetz, Repert. d. Physik 8, 256. G. Wiedemann, Lehre von der Elektrizität, 2. Aufl., 1, 874.

reagierenden Teile hervorgerufen werden kann. Demnach müßte auch bei dem Inaktivwerden des Eisens in Anwesenheit von Alkali zu Anfang ein solcher Eigenstrom und die Bildung minimaler Mengen eines Oxyds angenommen werden, ein Vorgang, der aber infolge eintretender Verlangsamung zu Null wird, so daß das Metall mehr oder weniger rasch passiv erscheint. — Wie Hittorf[1]) selbst bemerkt, ist auch aus seinen Beobachtungen eine Erklärung der Erscheinung des Passivwerdens der Metalle keineswegs abzuleiten, und er reiht dieselbe deshalb den katalytischen bei.

Ihle[2]) erklärt das Passivwerden der Metalle dadurch, daß infolge der durch das Alkali herbeigeführten Anhäufung von Hydroxylionen das Potential des Sauerstoffs und damit seine Oxydationskraft, d. h. seine Neigung Hydroxylionen zu bilden, sinke, und daß die Geschwindigkeit der Oxydation des Metalls dadurch abnehme. Er erinnert daran, daß auch abgeschwächte Alkalien, wie alkalisch reagierende Salze, z. B. Carbonate, Phosphate, Borate, Nitrite usw. eine Konservierung blanker Metalloberflächen ermöglichen.

Die Ansicht Ihles über die Ursache der Passivität der Metalle durch Alkalien wurde neuerdings durch Mugdan[3]) widerlegt, ebenso auch eine ältere Annahme, wonach das Rosten des Eisens auf der Bildung eines kurzgeschlossenen Lokalelementes Eisen-Elektrolyt-Eisenhydroxyd, an dessen Elektroden sich Ferro-, bzw. Ferrihydroxyd bildet, beruhen könne, weil die Geschwindigkeit des Rostens in diesem Falle von der Leitfähigkeit des Elektrolyten (Wasser, Salzlösung usw.) abhängen müßte, was nicht der Fall ist; vielmehr sind dafür ganz spezifische Einwirkungen der einzelnen in Wasser gelösten Stoffe maßgebend. Derselbe weist dagegen nach, daß die Rostgeschwindigkeit des Eisens dem Potential des Metalls in den verschiedenen umgebenden Lösungen entspricht und daß sonach das Alkali dadurch hemmend gegenüber dem Rosten wirke, daß das Eisen in alkalischer Flüssigkeit ein

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 34, 385, siehe auch 25, 729; 30, 481.
[2]) Ibid. 22, 114
[3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 442. Chem. Centralbl. 1903, II, 94 (im Laboratorium von Abegg).

niederes Potential besitzt, das heißt, daß es sich wie ein edles Metall verhält[1]).

Von besonderem Interesse ist auch die Beobachtung Mugdans, daß für die hemmende Wirkung der Alkalien und gewisser Salze, ebenso wie für die beschleunigende Wirkung der Chloride jeweils ein Konzentrationsoptimum existiert, so daß z. B. in sehr konzentrierter Natronlauge oder Kalilauge das Metall wieder unedel wird und sich oxydiert, eine Wahrnehmung, die auch einem früheren Befunde Habers[2]) entspricht. Nur in sehr starken Laugen liegt das Potential des Eisens über dem des Wasserstoffs und kann es also Wasserstoff entwickeln; in verdünnten Laugen ist es kleiner als das des Wasserstoffs, weshalb sich dann letzteres auch nicht ausscheiden kann.

Des weiteren ist bemerkenswert die Bestätigung der Tatsache, daß alle Salze mit schwachen Anionen (Säuren) die Passivität der Metalle, wohl infolge des daraus durch Hydrolyse gebildeten Alkalis, begünstigen, während bei Salzen mit starken Anionen Aktivität des Metalls gegenüber dem oxydierenden Einfluß des Luftsauerstoffs hervorgerufen wird.

In einer neueren Arbeit gehen Le Blanc und Levi[3]) von der Möglichkeit der Bildung unlöslicher Auflagerungen von Oxyden oder salzartigen Verbindungen als Ursache der Passivität der Metalle aus. Da bei der elektrolytischen Darstellung, beispielsweise des Bleichromates unter Anwendung von Alkalichromat allein die Bleianode sich rasch mit Bleichromat überzieht und dadurch inaktiv wird, während bei Anwesenheit von gewissen Salzen der Niederschlag sich nicht auf dem Blei festsetzt (Verfahren von Luckow), vielmehr gelockert zu Boden fällt, haben Le Blanc und Levi das Verhalten des Nickels bei Elektrolyse verschiedener Mischungen zweier Komponenten, meist Salze (Chlornatrium mit Natriumkarbonat oder Natriumsulfat, Natrium-

[1]) Die Tatsache, daß Kupfer aus einer Lösung von Kupferacetat oder aus Fehlinglösung durch Eisen nicht ausgeschieden wird, während Zusatz eines Chlorides oder Sulfates der Alkalien die Ausscheidung herbeiführt, wird auf die gleiche Ursache zurückgeführt.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem 7, 721.

[3]) Boltzmann-Festschrift S. 183

nitrat usw., auch Ätzkali und Chlornatrium, Natriumsulfat und Ammoniumoxalat) untersucht und dabei gefunden, daß nur bei den Versuchen mit Natriumcarbonat und mit Ätzkali sich ein fester Niederschlag an der Nickelanode ablöste, während in allen anderen Fällen das Metall ohne Bildung eines Niederschlages in Lösung ging, woraus sie schließen, daß in den von ihnen studierten Fällen nur in Lösungen mit Natriumcarbonat oder fixem Alkali die Möglichkeit der durch Bildung einer festen Anodenschicht herbeigeführten Passivität des Metalls offen bleibe, bei allen anderen Lösungen aber diese Annahme hinfällig sei. Sie fassen das Passivwerden der Metalle in vielen Fällen als eine Erscheinung der Reaktionsgeschwindigkeit auf [1]) und führen die Passivität also auf abnehmende, beziehungsweise gegen Null heruntersinkende Geschwindigkeit der Ionenbildung zurück, wie dies im Prinzip auch schon Hittorf (siehe S. 165) angenommen hatte.

Diesen Resultaten stehen in gewissem Sinne diejenigen gegenüber, welche R. Ruer [2]) im Nernstschen Laboratorium in dem Verhalten des metallischen Platins bei dessen elektrolytischer Lösung mittels Wechselstromes erhalten hat [3]). Danach löst sich Platin unter der Wirkung des Wechselstromes allein in Schwefelsäure und in anderen Elektrolyten nicht auf, wohl aber in Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie z. B. auch schon unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs. Der bei der kathodischen Wirkung des Wechselstroms erzeugte Wasserstoff wird durch dieses Oxydationsmittel zerstört, d. h. oxydiert; die Wirkung ist dabei dieselbe wie die kombinierte Wirkung vom anodischen Gleichstrom und Wechselstrom.

Lösungen von Elektrolyten, wie z. B. von Cyankalium, deren Ionen mit dem Platin komplexe Gruppen bilden, lösen das Platin unter der Wirkung des Wechselstromes schon allein ohne Anwesenheit von Luft oder eines anderen Oxydationsmittels auf.

[1]) Siehe auch schon Le Blanc, Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 472. Lehrbuch III. Aufl., S. 237.

[2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 44, 81. Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 236.

[3]) Siehe auch Margules, Wied. Ann. 65, 629, 66, 540 Gerdes-Drechsel, Journ. f. prakt. Chem. 26, 257, 29, 229. Haber und Grinberg, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 16, 446. Haber und Bran, Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 197.

Aus diesem Verhalten wird in Analogie mit dem Verhalten des Bleis der Schluß gezogen, daß Gleichstrom auf dem anodischen Platin eine außerordentlich dünne leitende Peroxydschicht bilde, welche unangreifbar ist. Da passives Eisen sich gegenüber dem Wechselstrom genau so verhält wie Platin, ist zu schließen, daß die Passivität der beiden Metalle, und damit wohl überhaupt die Passivität der Metalle im allgemeinen, auf dieselbe Ursache — Bildung einer dünnen Peroxydschicht (in manchen Fällen wohl auch einer Sauerstoffsalzschicht) — zurückzuführen sei [1].

Auch eine neuestens erschienene Arbeit von Cook [2], worin nachgewiesen wird, daß sich an einer Aluminiumanode in Schwefelsäure eine schlechtleitende Oxydhaut bildet, durch welche die Entladung mechanisch verhindert wird, weist darauf hin, daß in gewissen Fällen die Passivität der Metalle auf mechanisch hindernde Überzüge zurückzuführen ist. Von besonderem Interesse ist dabei der Nachweis, daß, wenn die Spannung des Stromes eine gewisse Höhe erreicht, wieder Aktivität, Leitung und Lösung des Aluminiums eintritt und zwar als Folge des Umstandes, daß die gebildete Aluminiumoxydhaut kristallinische Beschaffenheit annimmt und dabei die metallische Oberfläche des Aluminiums teilweise wieder freigelegt wird.

[1] Siehe uber die Beeinflussung der Oxydation der Metalle usw. auch Ruer, Dissertation, Göttingen. Micheli, Arch. d. sciences phys. **4**, 10 (Nachweis einer Oxydschicht auf passiven Metallen durch optisches Verhalten). Finkelstein, Zeitschr. f. physikal. Chem. **39**, 91. Heathcote, ibid. **37**, 368. Ericson-Aurèn, ibid. **39**, 1. Axel Krefting, Chem. Industrie **1898**, 508. Bersch, Zeitschr. f. physikal. Chem **8**, 383.

[2] Physical Review (Amer. Physical Soc) **18**, 23 Siehe über die Passivitat des Aluminiums und die Bildung einer Oxydhaut auch Buff, (Lieb. Ann. **102**, 169. Tait, Phil. Mag. (4) **38**, 243. Beetz, Pogg. Ann. **127**, 45; **156**, 464 (die Haut besteht aus Tonerdehydrat oder Tonerde). Laurie, Phil. Mag. (5), **22**, 213 (die Passivitat ist verursacht durch Überzug von Oxyd oder Suboxyd). Norden, Zeitschr. f. Elektrochem **6**, 159, 188 (Überzug besteht aus Aluminiumhydroxyd und basischem Sulfat). Burgeß u. Hambuecher, Transact. americ. electr. chem. Soc. I, 147 (ähnlich wie Norden). Guthe, Physic. Review **15**, 327 (nimmt Sauerstoffgasschicht an). Taylor u. Inglis, Phil. Mag. (6) **5**, 301. Overbeck u. Streintz, Wied. Ann. **19**, 625. Streintz, ibid. **32**, 116; **34**, 751. Haagn, Zeitschr. f. Elektrochem. **3**, 470. Pollack, Compt. rend. **124**, 1443. Grätz, Wied. Ann. **62**, 323. Wilson, Proc. Royal Soc. **63**, 329.

Wolf Joh. Müller[1]) hält die Erklärungen der Passivität der Metalle als verursacht durch eine schützende Oxydhaut oder ähnliches nicht vereinbar mit der Elektronenvorstellung. Nach ihm zeigt jedes Metall, welches mit verschiedenen Wertigkeiten auftreten kann, unter geeigneten Bedingungen Passivität. Die Verschiedenartigkeit des Verhaltens der Metalloberfläche hängt von der elektromotorischen Kraft ab, die um so hoher ist, je höherwertig sich das Metall verhält. Bei anodischer Polarisation kann ein Metall in Lösung gehen, indem es mit positiven Elektronen behaftete Atome, also Kationen abgibt (wie z. B. das Chrom als sechswertiges Chromion, welches sich aber mit Wasser zu Chromsäure und Wasserstoffionen umsetzt). Die Edelmetalle besitzen einen zu geringen Lösungsdruck, infolgedessen gehen bei anodischer Polarisation keine Metallionen in Lösung, es findet vielmehr dabei eine Ausstrahlung von positiven Elektronen als solchen statt, die sekundär Sauerstoff bzw. Halogene entwickeln. Im Zustande einer bestimmten Wertigkeit, dessen Vorhandensein von dem Elektrolyten bzw. von der Natur der Anionen der Flüssigkeit abhängt, kann jedes mehrfachwertige Metall sich wie ein edles verhalten, d. h. passiv werden (Chrom z. B. verhält sich als dreiwertiges Atom passiv), und also keine Metallionen, sondern nur positive Elektronen aussenden. Er interpretiert insbesondere die Resultate Ruers auf Grund seiner Theorie.

Die von uns zur Sprache gebrachten Fälle der Passivität der Metalle wurden angeführt, um zu zeigen, daß die Wirkung der Alkalien, Säuren usw., uberhaupt der Medien, in denen die Autoxydation sich abspielt, eine Erscheinung ist, die auch in Abwesenheit von Luft vor sich geht. Die Ursache derselben ist daher nicht zu suchen speziell in der Beeinflussung der eigentlichen Wirkung des molekularen Sauerstoffs, sondern in dem Verhalten der die Autoxydation verursachenden autoxydabeln Stoffe, oder noch zutreffender ausgedrückt, in der Beeinflussung der bei der Autoxydation beteiligten Teilchen jener Stoffe. Agentien, welche die Passivität bzw. Aktivität der autoxydabeln Stoffe in

[1]) Ber. d. Naturforsch.-Ges. in Freiburg i. B. 14, 130 (Dez. 1903).

einem bestimmten Sinne verursachen, mussen daher die Autoxydation in gleichem Sinne beeinflussen.

Überblickt man die oben besprochenen Hauptanschauungen über das Passivwerden, so ergibt sich, daß für diese Frage eine endgültige Beantwortung fehlt. Nur in dem einen Punkte stimmen prinzipiell die Ansichten uberein, daß das Passivwerden in dem Erlahmen der Eigenschaft des Stoffes (des Metalls) reaktionsfähige Teilchen (beispielsweise Ionen) auszusenden, sich äußert. Die Passivität des Eisens z. B. besteht demnach in der Erlahmung seiner Eigenschaft, reaktionsfähige Teilchen disponibel zu machen (Kationen abzustoßen).

In der Frage nach der Ursache des Passivwerdens teilen sich die Ansichten hauptsächlich in zwei prinzipiell sich entgegenstehende Kategorien:

Nach der einen Auffassung ist das Passivwerden der Metalle die Folge des Aufhorens ihres spezifischen Lösungsdruckes (Hittorf, W. J. Müller u. a.) bzw. des Heruntersinkens ihres Potentials (Mugdan) in den verschiedenen Medien, ein Phänomen der Reaktionsgeschwindigkeit (Le Blanc), nach der anderen Auffassung dagegen bleibt der Lösungsdruck des Metalls an sich erhalten und das Passivwerden eines Metalls beruht nur darauf, daß der Losungsdruck durch die Bildung eines mechanischen Hindernisses auf der Oberfläche des Metalls, einer Oxydhaut oder eines ähnlich wirkenden Überzuges (Faraday, Beetz, Wiedemann usw., neuerdings auch Ruer) in seiner Funktion aufgehoben wird.

Ohne an dieser Stelle auf eine Kritik der einzelnen Ansichten über die Passivität der Metalle näher eingehen und ohne die bis jetzt von einzelnen Forschern gewahlte Einreihung der einzelnen Vorgänge des Passivwerdens der Metalle in eine der beiden oben gekennzeichneten zwei Kategorien als zutreffend[1]) bezeichnen zu wollen, sind wir der Ansicht, daß das Passivwerden

[1]) Wir halten z. B. das Passivwerden des Eisens in den von Schönbein und spater von Hittorf zumeist behandelten Fällen und den Vorgang des Nichtrostens des Eisens in Gegenwart von Alkali keineswegs für gleichartige Prozesse.

der Stoffe bei der Autoxydation in vielen Fallen unbestreitbar auf der Bildung eines schützenden Überzuges beruht, daß dagegen in anderen Fällen die Erklärung in der Änderung des Potentials des autoxydablen Stoffes zu suchen, also als ein Reaktionsgeschwindigkeitsphänomen anzunehmen ist. Aufgabe künftiger Forschungen wird es sein, über dieses bis jetzt noch wenig geklärte Gebiet weiteres Licht zu verbreiten. Vorderhand wird es genügen, bei dem Studium der Beeinflussungen durch Alkalien, Säuren und Salze im Auge zu behalten, daß die Wirkung derselben prinzipiell in der Beeinflussung der die Autoxydation verursachenden autoxydabeln Stoffe, d. h. der dabei reagierenden Teilchen besteht. Bei der Mannigfaltigkeit der chemischen Natur der hierbei in Frage kommenden Stoffe wird die Außerung der Beeinflussung durch einzelne Medien ebenfalls eine verschiedenartige sein müssen, und es ist deshalb in der Verallgemeinerung der Deutung der einzelnen Fälle große Vorsicht geboten.

Im folgenden sollen einige typische Fälle aufgeführt und zur Veranschaulichung der Wirkung von Alkalien, Säuren und Salzen besprochen werden.

Aus den bisher bekannten Tatsachen geht hervor, daß die Prozesse, bei denen die Wirkung der Alkalien, der Säuren oder der Salze eine Rolle spielt, manchmal einfache, oftmals aber auch kombinierte sind.

So wirken alkalisch reagierende Stoffe, wie gewisse Salze (Natriumphosphat, Borax usw.) bei der Autoxydation des Indigweiß, Oxanthranols und anderer Verbindungen in einfacher Weise beschleunigend, dagegen verhindern dieselben Salze ebenfalls in einfacher Weise die Autoxydation des Eisens.

Eine kombinierte Wirkung der Alkalien findet statt bei der Autoxydation des Pyrogallols, der Autoxydation ungesättigter Metallverbindungen, wie z. B. gewisser Ferrosalze (Citrat, Tartrat, Oxalat) usw., desgleichen bei der Autoxydation solcher Metalle, die mit Alkali Alkalate (Zinkat, Plumbat usw.) oder andere komplexe Verbindungen bilden, wie beispielsweise bei der Autoxydation von Kupfer in Ammoniak usw.

Die Wirkungen der vorstehend bezeichneten Agentien

bestehen in der Bildung autoxydabler Spaltstücke, d. h. in der Schaffung eines ungesättigten Systems, welches, wie schon oben hervorgehoben wurde, die Voraussetzung einer jeden Autoxydation ist. So werden das Pyrogallol, viele Phenole erst in alkalischer Lösung mit merklicher Geschwindigkeit oxydiert. Desgleichen oxydiert sich z. B. Kupfer erst in Gegenwart von Säuren.

Zeigen die aufgeführten Beispiele Wirkungen im positiven Sinne der Schaffung eines reaktionsfähigen Systems, so kann sich die Wirkung jener Agentien auch im negativen Sinne äußern, indem durch dieselbe ein ungesättigtes System in ein gesättigtes (stabiles) übergeführt wird. Meistens ist hierbei die Wirkungsweise der Alkalien eine derjenigen der Säuren entgegengesetzte, sofern nicht durch weitergehende sekundäre Wirkungen der Agentien die primäre Wirkung gestört wird. So z. B. beschleunigen Säuren, sogar schon Kohlensäure [1]), sowie Salze starker Säuren (z. B. Kochsalz) die Autoxydation des Eisens; Alkalien dagegen, sowie alkalisch wirkende Salze hemmen und verhindern die Autoxydation desselben. Umgekehrt liegen bekanntlich die Verhältnisse beim Pyrogallol und bei anderen autoxydabeln Phenolen (Oxanthranol, Indophenol), sowie beim Indigweiß und Körpern desselben Typus (Hydrazone usw.). Hier sind es die Alkalien und alkalisch wirkenden Salze, welche die Sauerstoffaufnahme beschleunigen.

Ausnahmen bilden gewisse Zwitterfälle, wie z. B. die Autoxydation des Zinks, welches sich in alkalischer, neutraler und saurer Lösung oxydiert, wobei aber die Oxydation in Alkali nur dadurch zustande kommt, daß durch die starke Tendenz zur Bildung von Zinkalkalat die hemmende Wirkung der Alkalien aufgehoben wird. Gleiches gilt für Kupfer in Ammoniak.

Die obige Beeinflussung durch Alkalien, Säuren und Salze im Sinne der Bildung autoxydabler Spaltstücke kann im allgemeinen durch verschiedene Vorgänge verursacht werden. Wir führen im folgenden eine Anzahl typischer Beispiele auf:

[1]) Siehe darüber Moody, Proc. Chem. Soc. 19, 157, 239, 273; Chem. Centralbl. 1903, II, 186, 1904, I, 152 u. 153

Ist der autoxydable Körper eine hydrolytische Komponente (Spaltstück), so werden die Agentien (Alkalien, Säuren, Salze) die Autoxydation im Sinne der Bildung dieser Komponente in positiver oder negativer Richtung beeinflussen. Es konnen sonach solche Komponenten erst gebildet oder deren Konzentration vermehrt, aber auch dieselben zum Verschwinden gebracht oder deren Konzentration vermindert werden.

So ist bekannt[1]), daß die Autoxydation der Eisenoxydulsalze, deren Wirkung auf die ungesättigte Natur der hydrolytischen Komponente $Fe(OH)_2$ zurückzuführen ist (siehe S. 105), bei Salzen schwacher Säuren, sowie durch die Schwächung der Säure durch Alkalizusatz usw. beschleunigt wird, durch den Zusatz von Säuren, die die Hydrolyse zurückdrangen, oder von Salzen gleicher Säure dagegen geschwächt, ja zum Stillstand gebracht werden kann. Saures Ferrosulfat ist bekanntlich nicht autoxydabel, neutrales Ferrosulfat oxydiert sich sehr langsam, die Ferrosalze vieler organischen Säuren, wie z. B. Ferrocitrat usw., sehr rasch.

Zusatz von freier Mineralsäure zu einem leicht oxydabeln organischen Ferrosalz macht dasselbe gegen Luft haltbar, desgleichen Zusatz von Salzen der gleichen organischen Säuren.

Gerade umgekehrt liegen die Verhältnisse beim Pyrogallol und ahnlichen autoxydabeln Phenolen, indem hierbei durch Alkali die hydrolytische Dissoziation zurückgedrängt und dadurch die elektrolytische Dissoziation begünstigt wird, welch letztere die autoxydabeln Spaltstücke, vor allem den disponibeln Wasserstoff (Kalium) liefert.

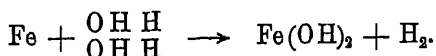
Hat die Bildung des autoxydablen Teiles zur Voraussetzung das Vorhandensein bestimmter Gruppen bzw. die Entladung bestimmter Ionen, so wird die beeinflussende Wirkung der Agentien (Alkalien, Säuren usw.) in der Bildung oder Erhöhung der Konzentrationen derselben zu suchen sein. Diese disponibeln, die Autoxydation bedingenden Gruppen bzw. Ionen können positiven oder negativen Charakter besitzen, dementsprechend haben wir

[1]) Manchot, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 27, 404. Ber. d deutsch chem. Ges. 34, 2489.

auch in bezug auf die beeinflussenden Wirkungen der Alkalien und Säuren zweierlei in entgegengesetztem Sinne sich verhaltende Kategorien zu unterscheiden. Zu diesen Wirkungen sind vor allem die Erscheinungen der indirekten Autoxydation zu zählen.

Eisen bleibt in Alkalien sowie in Lösungen alkalisch wirkender Salze unverändert, während es schon in neutralem, besonders rasch aber in kohlensäurehaltigem Wasser oxydiert wird. Kupfer [1]) kann sich sogar nicht bei Gegenwart von Wasser allein, sondern nur in Gegenwart von Säuren autoxydieren [2]).

Die Voraussetzung der Autoxydation des Eisens besteht also nach den schon früher (S. 94) gegebenen Darlegungen in der Vereinigung desselben mit negativen Gruppen (bzw. Entladung negativer Ionen) unter Bildung des indirekten Autoxydators — Wasserstoff:

$$Fe + \begin{matrix} OH & H \\ OH & H \end{matrix} \longrightarrow Fe(OH)_2 + H_2.$$

In alkalischer Lösung kann dieser Vorgang infolge des Mangels an den für die Entladung des Eisens disponiblen Hydroxylionen trotz hoher Konzentration der letzteren nicht stattfinden. In alkalischer Lösung verhält sich sonach das Eisen wie ein Edelmetall; es kann — nach gewöhnlicher Ausdrucksweise — das Kalium aus seiner Verbindung mit den Hydroxylionen nicht verdrängen, kann deshalb auch keinen Wasserstoff dabei entwickeln. In neutraler, noch mehr in saurer Lösung kann eine rasche Entladung der durch Lösungsdruck ausgestrahlten Eisenionen durch jetzt nun für diese disponible Hydroxyl- oder Säureionen stattfinden unter Bildung von Wasserstoff, welcher bei der Autoxydation sich an molekularen Sauerstoff anlagert. Daraus ist ersichtlich, daß die Wirkung der Alkalien und der Säuren bei der Autoxydation der reduzierenden Aktion des Metalls im allgemeinen entspricht.

Zink verhält sich gegenüber alkalisch wirkenden Salzen

[1]) Die Autoxydation des Kupfers in Gegenwart von Ammoniak beruht auf der Bildung komplexer Verbindungen und gehört nicht in die hier zu Frage stehenden Fälle.

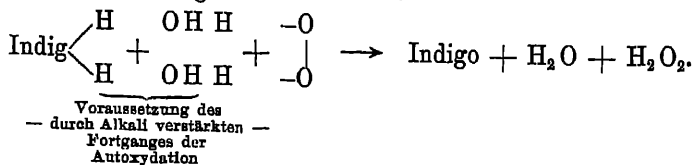
[2]) Moody, Proc. Chem. Soc. 19, 157. Chem Centralbl. 1903, II, 186; 1904, I, 152.

ebenso wie Eisen, d. h. verhält sich dabei gegenüber dem Sauerstoff als ein edles Metall. Dagegen unterscheidet es sich vom Eisen dadurch, daß es in Gegenwart von fixen Alkalien der Autoxydation unterliegt, weil durch die Möglichkeit der Bildung von Alkali-Zinkaten der sonst nur minimal verlaufende primäre Prozeß der Bildung von Zinkhydroxyd ungemein beschleunigt wird.

Wie wir weiter oben ausgeführt haben, besteht die Autoxydation einer ganzen Reihe organischer und anorganischer Verbindungen auf der Fähigkeit dieser Verbindungen, leicht autoxydabeln Wasserstoff zu liefern, man kann also auch sagen, unter Bildung von Wasserstoff als Spaltstück zu dissoziieren. Die Erleichterung der Bildung dieses Wasserstoffs infolge Zurückdrängens der diese Dissoziation hemmenden hydrolytischen Wirkungen durch die Gegenwart von Alkalien muß also, wie schon vorhin erwähnt, eine günstige Beeinflussung des Gesamtvorganges herbeiführen. Dies ist eine Art der Wirkung der Alkalien bei der Autoxydation des Pyrogallols und anderer Phenole, des Indigweiß, der Hydrazone, der Indophenole usw. in alkalischer Lösung.

Außer dieser Wirkungsweise ist aber noch eine andere Beeinflussung der hier in Frage kommenden Autoxydationsvorgänge durch Alkalien zu verzeichnen. Es ist dies die Erhöhung der Konzentration der Hydroxylionen durch dieselben, wodurch die Wasserbildung aus dem Wasserstoff des Autoxydators ungemein begünstigt, also auch die Wasserstoffabspaltung beschleunigt und damit die Voraussetzung des rascheren Fortganges des Autoxydationsvorganges geschaffen wird.

Folgendes Schema möge für den Fall der Autoxydation des Indigweiß das Gesagte verdeutlichen:

$$\underbrace{\text{Indig}\begin{cases}\text{H}\\ \text{H}\end{cases} + \begin{matrix}\text{OH H}\\ \text{OH H}\end{matrix}}_{\substack{\text{Voraussetzung des}\\ \text{— durch Alkali verstärkten —}\\ \text{Fortganges der}\\ \text{Autoxydation}}} + \begin{matrix}-\text{O}\\ |\\ -\text{O}\end{matrix} \longrightarrow \text{Indigo} + H_2O + H_2O_2.$$

In vielen Fällen finden beide Arten der Beeinflussung nebeneinander statt; es genügt aber sehr häufig eine Beeinflussung letzterer Art allein, um den Autoxydationsvorgang zu beschleunigen.

So wird die Autoxydation von Oxanthranol, Indigweiß, von Hydrazonen usw. durch alkalisch wirkende Salze wie Borax und Dinatriumphosphat beschleunigt, trotzdem diese Salze mit den genannten Stoffen keine Salze zu bilden vermögen. Diese wirken also nur durch die Erhöhung der Konzentration der Hydroxylionen, also durch Wegschaffung des wirksamen Wasserstoffs.

Eine weitere Art der Beeinflussung ist bedingt durch die Bildung komplexer Verbindungen, die den Fortgang der die Autoxydation veranlassenden Reaktionen dadurch ermöglichen, daß die in Reaktion tretenden Teile des Autoxydators jeweils nach ihrer Wirkung von dem Reaktionsfeld weggeschafft werden.

Als Beispiel dieser Art sei erinnert an die Wirkung des Cyankaliums bei der Autoxydation des Goldes (siehe S. 99), die des Ammoniaks bei der Autoxydation des Kupfers, die des fixen Alkalis bei der Autoxydation des Zinks, sowie anderer Metalle und ungesättigten Metallverbindungen.

Zu den Beeinflussungen der Alkalien auf die bei der Autoxydation entstehenden Produkte gehören auch die durch diese (siehe bei Phenylhydroxylamin S. 65) als Nebenreaktionen hervorgerufenen Wirkungen.

Die beeinflussende Wirkung trockener Alkalien und alkalisch reagierender bzw. basischer Stoffe, wie Glas, Ton usw. in der Hitze beruht, wie wir bereits (S. 140) ausgeführt haben, vor allem auf dem Verhalten dieser Stoffe als Autoxydatoren.

In den meisten Fällen ist die die Autoxydation beeinflussende Wirkung der Alkalien usw. keine einfache, weshalb sich der Aufklärung derselben oftmals Schwierigkeiten entgegenstellen. Der Schlüssel zur Aufklärung derselben wird aber stets zu suchen sein in dem Verhalten der autoxydabeln Stoffe bei anderen Reaktionen, bei denen dieselben in Reaktion tretenden Teile des Autoxydators unter den gleichen Bedingungen ebenfalls in Funktion treten.

Selbstverständlich können Alkalien und Säuren auch lediglich als Lösungsmittel gleich anderen Lösungsmitteln beeinflussend auf die Autoxydation wirken.

Wirkung der Wärme, des Druckes, des Lichtes, elektrischer Entladungen und anderer energetischer Einflüsse[1]).

In den vielen von uns angeführten Fällen der Autoxydation haben wir gezeigt, daß nur dissoziierte Moleküle bzw. Teile derselben reagieren. Die energetischen Wirkungen auf die Reaktions-

[1]) Siehe die einschlägigen Kapitel bei van t' Hoff „Vorlesungen", 1. Aufl., 1, 223, 233 Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl., besonders S. 647, 652, 676, 721 u. f Ostwald, Allgem Chemie, Leipzig bei Engelmann. Dammer, Handb d. anorgan Chemie 1, 299 u. f Katalytische Reaktionen. Die sehr wichtige Abhandlung enthalt zahlreiche Literaturangaben. Bredig, Ergebnisse d. Physiol. von Asher u Spiro I, 1902, 134 (Chemische Kinetik) H. Erdmann, Zeitschr. f. anorgan Chem 32, 404. Ferner bei H. Euler, Zeitschr. f. physikal. Chem. 36, 641 (Theorie). Wirkungen von Druck, Wärme, Magnetismus Le Chatelier, „Equilibres", Zeitschr. f. physikal. Chem. 9, 335. Compt. rend. 115, 167 usw. F. Braun, Wied. Ann 30, 250. Zeitschr. f. physikal. Chem. 1, 259. Arrhenius, Zeitschr. f physikal. Chem. 4, 232. Paul Rohland, Chem.-Ztg. 1902, I, 465 (Pyrogene Reaktionen. Siehe hier insbesondere viele Literaturangaben). Loeb, Amer. chem. Journ. 13, 145, Jahresber. f. Chem. 1891, S. 321 (Wirkung des Magnetismus), auch Remsen, ibid. 1881, S. 109. Rowland u. Bell, ibid 1888, S. 422 (Einwirkung eines Magnetfeldes auf chemische Vorgange). Fossati, ibid. 1890, S. 381. de Hemptinne, Bull. Acad. royal. Belgique 1900, p. 521. Chem. Centralbl. 1900, II, 805, 834. Siehe ferner Luther, Zeitschr. f physikal. Chem 19, 529 („Elektromotorische Kraft und Verteilungsgleichgewicht"). A. Bucherer, ibid 20, 328. Zenghelis, Elektrochem. Zeitschr. 10, 109. Chem. Centralbl. 1903, II, 649 (Chemische Reaktionen bei extrem hoher Temperatur). Wirkungen des Lichtes· Siehe bei Eder, Handbuch der Photographie (1884), S. 10. Fehlings Handwörterbuch der Chemie 4 (1886), 113. Max Roloff, „Über Lichtwirkungen", Zeitschr. f. physikal. Chem 26, 337. Vortreffliche zusammenstellende Referate finden sich seit einigen Jahren im Jahresber. f. Chem. von (Liebig-Kopp-) Bodländer-Kerp (Braunschweig bei Vieweg). Siehe insbesondere die Arbeiten von Bunsen und Roscoe in Pogg. Ann. („Photochemische Untersuchungen") 96, 373; 100, 43 u. 481, 101, 235, 108, 193. Pringsheim, Wied. Ann. 32, 384 (Bildung von Zwischenverbindungen beim Chlorknallgas). Lemoine, Jahresber. f. Chem. 1875, S. 92; 1877, S 138 u. 139 (Licht mit HJ); 1881, S. 133; 1883, S. 258 (Oxalsäure und Eisenchlorid unter Lichtwirkung). Luggin, Zeitschr. f. physikal. Chem. 14, 385 (Lichtempfindliche Elektrode), 23, 577 (Photoelektrische Erscheinungen). Bodenstein, Zeitschr. f. physikal. Chem. 22, 23 (Zersetzung von HJ im Licht). Bredig u. Pemsel, Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 137. Zeitschr. f. anorgan. Chem 20, S 386. Luther, „Die chem. Vorgänge bei d. Photographie, Halle 1899. Zeitschr. f. physikal. Chem. 30, 628 (Studien über umkehrbare photochemische Prozesse). Abegg, Arch. f. wissensch. Photogr. 1, 109 (Lichtreaktionsprodukte). Goldberg, Zeitschr. f. physikal. Chem. 41, 1 (Kinetik photochemischer Reaktionen; Chinin und Chromsäure). Wildermann, ibid.

geschwindigkeit fallen daher mit denjenigen zusammen, welche überhaupt die Dissoziation der Komponenten im Sinne der früher (S. 48) gegebenen Erklärung bewirken. Daraus folgt, daß alle energetischen Wirkungen entsprechend ihrer dissoziierenden Potenz die Reaktionsgeschwindigkeit der Vorgänge der Autoxydation beeinflussen oder aber auch — durch Bildung von Spaltstücken — solche Vorgänge erst hervorrufen.

Autoxydation und Selbstpolymerisation.

Sehr häufig zeigen diejenigen Körper, welche sich autoxydieren, auch die Eigenschaft, von selbst zu polymerisieren, so z. B. Styrol und viele seiner Derivate, auch Cyclopentadien, Inden, Cumaron, gewisse Kohlenwasserstoffe des Petroleums u. a. Es rührt dies daher, daß beide Vorgänge auf dieselbe Ursache zurückzuführen sind, auf das Vorhandensein bzw. die fortwährende Absättigung freier Valenzen: im ersteren Fall durch molekularen Sauerstoff, im letzteren durch die ungesättigten Valenzen der eigenen Moleküle. In beiden Fällen liegt die ungesättigte Natur des Körpers zugrunde[1]).

Allerdings zeigen auch viele Körper Autoxydation, welche für sich allein, d. h. ohne Zuhilfenahme einer Zwischenreaktion, z. B. einer Kondensationsreaktion, nicht polymerisieren, wie z. B. Butylen[2]), Amylen, Hexylen u. a, indessen decken sich selbstver-

42, 257 (Chemische Dynamik und Statik unter dem Einfluß des Lichtes). Ciamician u. Silber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 2911, 34, 1530, 2040; 35, 1080, 1992, 3593, 4128, 36, 1575, 1953, 4266 (Wirkung des Lichtes auf organische Verbindungen). Towbridge, Phil. Mag. (6) 4, 156. Chem. Centralbl. 1902, II, 319 (Sauerstoff in der Sonne) Valenta, Österr. Chem.-Ztg. 6, 241 (Fortschritte auf dem Gebiete der Photochemie). Bevan, Proc. Royal Soc. 72, 5. Chem. Centralbl. 1903, II, 542.

[1]) Wiederholt glaubte man auch schon gegenseitige Beeinflussung der beiderseitigen Reaktionen wahrgenommen zu haben, so insbesondere eintretende Selbstpolymerisation durch vorausgehende Autoxydation. Diese Verhaltnisse bedürfen jedoch noch weiterer Untersuchungen.

[2]) Kondakow (Journ. f. prakt Chem. [2] 54, 442) hat nachgewiesen, daß zwei Butylenmoleküle sich nicht vereinigen, daß vielmehr die bisher angenommene Oktylenbildung durch Kondensation intermediär gebildeten tertiaren Butylchlorides mit Butylen zu Oktylchlorid und dann Abspaltung von Salzsäure aus letzterem unter Bildung von Oktylen durch überschüssiges Butylen erklart werden muß.

ständlich beide Reaktionen nicht, da in sehr vielen Fällen wohl das Bestreben vorhanden sein kann, den negativen Sauerstoff zu binden, während ein solches Bestreben zwischen gleichen Molekülen derselben Substanz nicht vorhanden zu sein braucht. Umgekehrt werden gewisse negative ungesättigte Moleküle, wie z. B. Akrylsäureester, leicht polymerisieren können, welche sich gar nicht oder nur sehr langsam autoxydieren. Aber sehr oft verlaufen beide Reaktionen nebeneinander, dabei dann meist die eine erheblich rascher als die andere, so daß dann die erstere als Hauptreaktion, die letztere nur als Nebenreaktion erscheint.

Rolle des Sauerstoffs im lebenden Organismus.

Wie wir in dem vorhergehenden Teile ausgeführt haben, ist es die ungesättigte Natur der Verbindungen, welche die Erscheinungen der Autoxydation verursacht. Gerade aber diese ungesättigte Natur des Stoffes bildet die treibende Kraft des gesamten Stoffwechsels und ist das Wesen der Lebensvorgänge.

Die Rolle des Sauerstoffs gegenuber den nicht organisierten Stoffen glauben wir im vorhergehenden zur Genüge beleuchtet zu haben. Sind nun aber auch in der organisierten Materie diese Vorgänge noch mit einem Schleier der Unsicherheit bedeckt, so läßt sich aus den bisherigen Beobachtungen doch schon entnehmen, daß auch hier dieselben Prinzipien herrschen wie in der leblosen Materie.

Die ungesättigte Natur des Stoffes ist es also auch hier, welche in den pflanzlichen und tierischen Gebilden zufolge ihrer Reaktionsfähigkeit den Stoffwechsel verursacht. Diese Reaktionsfähigkeit bewirkt durch Kondensation und Polymerisation den Aufbau der Stoffe, die Oxydationsvorgänge aber sind dabei, indem sie den Abbau der Stoffe herbeiführen, die Quelle der vitalen Energie.

Selbstverständlich besteht das Leben in einem harmonischen Ineinandergreifen dieser chemischen Prozesse des Aufbaues und des Abbaues, die neben- und nacheinander verlaufen und die sehr häufig gekoppelte Reaktionen sind.

Es darf als längst bekannt gelten, daß in dem lebenden Organismus, z. B. in den Säften der Pflanzen oder im Blute der

Tiere, Stoffe von ausgesprochener ungesattigter Natur enthalten sind, die vermoge dieser Eigenschaft verschiedene chemische Wirkungen herbeifuhren können. Viele dieser Körper sind dadurch aufgefallen, daß sie zu merkwürdigen katalytischen Vorgängen (Enzymwirkungen, Diastase usw.) führen, d. h. Reaktionen bewirken, bei denen sie scheinbar unverändert bleiben. Spielen nun aber auch derartige katalytische Vorgänge in dem Stoffwechsel eine bedeutende Rolle, so sind es unserer Ansicht nach doch in erster Reihe Erscheinungen der Autoxykatalyse, d. h. Autoxydationserscheinungen, welche die Quelle der Lebensenergie sind, eine Auffassung, welche im Sinne der Zwischenbildung von Peroxyden gleichzeitig mit uns auch Bach[1]) ausgesprochen hat und die dieser neuerdings gemeinschaftlich mit Chodat erfolgreich weiter bearbeitet.

In gleicher Weise wie bei den Vorgängen der Autoxydation die Sauerstoffaufnahme in zweierlei Weise geschehen kann, nehmen wir an, daß auch im lebenden Organismus der Sauerstoff primär entweder durch direkte oder durch indirekte Autoxydation, also durch einen direkten oder indirekten Autoxydator (s. S. 48 u. 92) gebunden werden kann.

Die verschiedenartigen in den Zellen befindlichen ungesättigten Verbindungen, welche Sauerstoff aufzunehmen fähig sind, sind schon von vielen Forschern beobachtet und studiert worden; man hat dieselben mit dem Namen „Oxydasen" belegt[2]).

So enthält der Saft aus dem Stamme des Lackbaumes (verschiedene Rhusarten) nach Yoshida[3]) ein stark Sauerstoff übertragendes Enzym, welches Bertrand[4]) weiter untersuchte und mit dem Namen „Laccase" belegte, welche Untersuchungen in

[1]) Compt. rend. 124, 951.

[2]) Dabei ist es für den Chemismus der Sauerstoffübertragung gleichgültig, ob diese Eigenschaft nur besonderen Oxydasen zukommt, oder aber, ob, wie Loew (Die chemische Energie der lebenden Zelle, Munchen 1899) annimmt, auch das Protoplasma diese Rolle übernehmen kann, eine Frage, welche ihrer definitiven Lösung noch entgegensieht.

[3]) J. Reynold Green, „Die Enzyme", deutsch von W. Windisch, Berlin 1901.

[4]) Compt. rend. 121, 166.

Gemeinschaft mit Bourquelot[1]) weiter verfolgt wurden Ähnlich wirkende Enzyme (Blauung von Guajak) wurden in vielen Pflanzensäften (Äpfel, Birnen, Quitten, Kastanien, Rüben, Kartoffeln, Spargel usw., auch in gewissen Pilzen) aufgefunden. Weiter fand Martinand[2]) und nach ihm Tolomei[3]) in dem Safte der Trauben und in den Trauben selbst ein Enzym, das er „Oenoxydase" nannte, und mit den Enzymen der meisten Früchte identifizierte.

Ferner sind hierzu noch zu zählen: Die Oxydase des Tees[4]), ebenso der Baldrianwurzel[5]), der Vanillefrucht[6]), der Hefe[7]) und der keimenden Gerste, sogenannte „Spermase".

Auch im tierischen Organismus, besonders im Blute, sind, abgesehen von dem schon längst bekannten Hämoglobin, von verschiedenen Forschern Oxydasen aufgefunden worden[8]), für welche nachgewiesen wurde, daß sie die Eigenschaft der sauerstoffübertragenden Wirkung gegenüber dem Zucker und anderen Stoffen[9]) des Blutes besitzen.

Abgesehen von den vielen interessanten Untersuchungen[10]), welche auf diesem Gebiete ausgeführt worden sind, und auf die wir zum Teil schon hingewiesen haben, verdienen noch die Arbeiten, welche in allerneuester Zeit von Chodat und Bach[11]) veröffent-

[1]) Compt. rend. 121, 783; 122, 1215, Annal. de l'Institut Pasteur 1902, p. 16. Siehe auch Gessard (Compt. rend. 136, 631, „Oxydasen der Tintenfische").

[2]) Compt. rend. 124, 512.

[3]) Real. Acad. Linc. 1896, 5, 52.

[4]) Aso, Chem.-Ztg. Rep. 1901, 25, 277. Chem. Centralbl. 1903, II, 674.

[5]) Carles, Journ. Pharm. Chim. (6) 12, 148. Chem. Centralbl. 1900, II, 640.

[6]) Lecomte, Compt. rend. 133, 745.

[7]) Grüss, Wochenschr. f. Brauerei 18, 310. Deutsch. bot. Ges., Ber. 16, 129; 21, 356. Chem. Centralbl. 1901, II, 364, 1903, II, 583. Wir verweisen auch auf die Arbeit von Raciborski, Deutsch. bot. Ges., Ber. 16, 52.

[8]) Claude Bernard, Chem.-Ztg. 1902, S. 1222; Lépine u. Barral, Compt. rend. 113, 1014. Arthus, Arch. de physiol. 1891, 5 Ser. III, 3, 425, Seegen, Centralbl. Physiol. 1901, 5, 821, Raudnitz, ibid. 12, 790. Chem. Centralbl. 1899, I, 794.

[9]) N. Sieber, Chem. Centralbl. 1903, I, S. 408, II, 1251.

[10]) Eine gedrängte Zusammenstellung der Oxydasen von Prof. Neumann-Wender findet sich in der Chem.-Ztg. 1902, S. 1217 und 1221.

[11]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1275, 2466, 3943; 36, 600, 606, 1756.

licht wurden, besondere Beachtung, desgleichen die darauf bezüglichen Arbeiten von Loew[1]).

Schon dieser sehr gedrangte Überblick, welcher keineswegs den Anspruch auf Vollständigkeit macht, zeigt, wie zahlreich und mannigfaltig die bisher beobachteten Oxydasen sind, und in wie geringem Maße es bisher gelungen ist, diese merkwürdigen und wichtigen Körper als Einzelindividuen zu fassen und in ihrem spezifischen chemischen Charakter genau kennen zu lernen. Dieser Umstand erklärt sich aber dadurch, daß diese Körper vergesellschaftet vorkommen, wobei durch Bildung von Mischungen verschiedenartig wirkender Enzyme scheinbar neue Produkte mit einem neuen Gesamtbild ihrer Wirkung entstehen. In vielen Fallen führt man die Wirksamkeit der Oxydasen auf anorganische Bestandteile zurück, so z. B. auf das Eisen im Hämoglobin, auf Mangan[2]) in der Laccase, Eisen und Mangan in der Oxydase der Teeblätter[3]). Auch das Alkali spielt eine hierher gehörige, wahrscheinlich recht wichtige Rolle[4]).

Ferner fällt noch ins Gewicht, daß die Oxydasen sehr leicht zersetzliche, häufig nur im lebenden Organismus als existenzfähig erkannte und daher in reinem Zustande äußert schwierig isolierbare Körper sind, sowie auch, daß sie in chemischer Beziehung wahrscheinlich verschiedenartigen Körperklassen angehören. Nur eins kann man als eine allen gemeinsame Eigenschaft erkennen, die ungesättigte Natur derselben.

Wir unterscheiden in der lebenden Zelle Oxydasen von zweierlei Wirkung[5]):

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2487. Siehe auch O. Loew, „Catalase, a new enzyme usw.", Rep. U. S. Dep. of Agricult. No. 68, Washington 1901, sowie „Die chemische Energie der lebenden Zelle". München 1899.

[2]) Bertrand, Compt. rend. 121, 166. Chem.-Ztg 1902, S. 1218, 1222.

[3]) Aso, Chem.-Ztg. 1902, S. 1222, nach Bull. Coll. Agric. Tokyo. Univ. 1901, 4, 255.

[4]) Manchot, Habilitationsschrift. Leipzig 1900. Pflugers Archiv 73, 422.

[5]) Selbstverständlich kann eine und dieselbe ungesattigte Verbindung (Oxydase), je nach äußeren Bedingungen, als direkte oder indirekte Oxydase wirken.

1. Solche, an welche Sauerstoff sich direkt addiert, für die wir den Namen „Oxydasen" beibehalten[1]).

2. Solche, welche, wie die Pseudoautoxydatoren, unter den obwaltenden Umständen, d. h. für sich allein oder in Gegenwart anderer Körper[2]), wie z. B. Alkalien, Säuren oder Salzen, durch Dissoziationsvorgänge einen indirekten Autoxydator, d. h. einen sauerstoffaufnahmefähigen Rest zu bilden vermögen[3]), also Bildungsvorgänge gleich denen der Bildung reaktionsfähiger Wasserstoff-, Natriumatome usw. bei Indigweiß, Hydrazonen, Oxanthranol, ferner bei Ferro-, Mangano- und anderen Oxydulsalzen in wässeriger Lösung, und für die wir deshalb in Analogie mit der Bezeichnung der Pseudoautoxydatoren den Namen „Pseudooxydasen" vorschlagen[4]).

Für die primären Produkte der Anlagerung des Sauerstoffs

[1]) Sie sind identisch mit den „Aerooxydasen", Bourquelots (Chem.-Ztg. 1902, S. 1221). Gruß unterscheidet auf Grund ihres Verhaltens gegen Guajaktinktur zwischen α-Oxydasen (Oligo- und Pleoxydasen), β-Oxydasen (Leptomin usw., geben nur mit H_2O_2 + Guajak Blaufärbung), γ-Oxydasen (Sekretionsdiastase der Gerste, Enzym der Wundepidermis der Kartoffelknolle, sind gegen heißen Alkohol beständig) (Deutsch. bot. Ges., Ber. 1898, 26, 119. Chem.-Ztg. 1902, S. 1221).

[2]) Über die Bildung der indirekten Autoxydatoren siehe S. 92.

[3]) Der alkalischen Reaktion des Blutes fällt unserer Ansicht nach eine entsprechende Rolle zu

[4]) Auf die wichtige Rolle des Wasserstoffs für die Aktivierung des Sauerstoffs bei der Wirkung vieler Fermente bei Gärungs-, Fäulnis- und Lebenserscheinungen haben schon Hoppe-Seyler und Traube hingewiesen. Hoppe-Seyler (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 694, 12, 1551) sagt, daß die Bildung freien Wasserstoffs bei der Fäulnis nur dort erfolge, wo Sauerstoff nicht zugegen ist, dagegen bei Sauerstoffzutritt nicht allein jener naszierende Wasserstoff oxydiert, sondern auch andere energische Oxydationsprozesse veranlaßt werden. Diese Tatsachen bilden auch den Ausgangspunkt für die Theorien der Autoxydation im allgemeinen und speziell im lebenden Organismus, welche Hoppe-Seyler und Traube aufgestellt haben. Diese Theorien haben aber hauptsächlich nur die Fälle der indirekten Autoxydation im Auge gehabt, was zu einer einseitigen, nicht überall zutreffenden Auffassung der Autoxydationsvorgänge im allgemeinen seitens Traubes führte. Hoppe-Seyler erkannte das Unzureichende dieser Auffassung, und der daraus hervorgegangenen Diskussion beider Forscher verdanken wir in der Folge auch einen großen Teil der Aufklärung der Autoxydationsvorgänge. (Über die Auffassung beider Forscher vergleiche den historischen Rückblick S. 3 bis 37, auch 38 bis 47).

— es sind dies Moloxyde (S. 38) — empfehlen wir die zum Teil schon angenommene[1]) Bezeichnung als „Superoxydasen“[2]).

Die weitere Funktion der Oxydasen bzw. Superoxydasen im lebenden Organismus besteht nun gerade wie bei der Autoxydation in der Übertragung des molekular aufgenommenen Sauerstoffs auf andere Körper (Acceptoren) oder auch auf sich selbst (Selbstacceptor) unter Bildung der verschiedenartigsten Oxydationsstufen (bis zu Kohlensäure und Wasser), wobei die Wirkung der Superoxydasen derjenigen der Peroxyde (S. 38 bis 47) gleich ist.

Es kann sich also Oxydase A mit molekularem Sauerstoff unter Bildung der Superoxydase $A O_2$ vereinigen, und der peroxydartige Sauerstoff der letzteren kann hälftig oder ganz an einen Körper B, den Acceptor, wie z. B. Zucker, Fette usw., abgegeben werden, er kann aber auch auf andere noch nicht oxydierte Oxydasemoleküle (A) einwirken oder innere Oxydationen mit sich selbst (siehe S. 42, III) herbeiführen. In allen Fällen kann die Oxydation für sich allein oder unter Beteiligung anderer Vorgänge (Kondensationen und Polymerisationen) zu komplizierteren Produkten oder auch zu einfacheren bis zu einfachsten Spaltstücken führen.

Bei dieser Übertragung des molekularen Sauerstoffs kann die Oxydase wieder als solche, wie bei der Platinkatalyse, regeneriert werden, oder aber vollständig in Oxydationsprodukte übergehen, also verbraucht werden. Zum Vergleich führen wir die übertragende Wirkung der Cerosalze an, welche durch Glukose vollständige Regeneration erfahren und theoretisch unendliche Mengen freien Sauerstoffs auf Glukose übertragen können, während dieselben in Gegenwart von arseniger Säure als Acceptor in der Kälte durch Übergang in Cerisalze verbraucht werden. Der Prozeß kompliziert sich noch, gerade so wie bei der Aut-

[1]) Siehe bei Neumann, Chem.-Ztg. 1902, S. 1221. Raudnitz, Centralbl. f. Physiolog. 12, 790; Chem. Centralbl. 1901, II, 1234 u. a.

[2]) Es ist zu bedauern, daß der Name „Peroxydase“ für die Bezeichnung eines anderen Begriffes (Sauerstoffüberträger) schon von früher her in Gebrauch ist, wir hätten sonst für diese superoxydartigen Körper die Bezeichnung als Peroxydasen vorgezogen.

oxydation von Hydrochinon, Pyrogallol, Naphthohydrochinon usw., dadurch, daß die Oxydationsprodukte als neue Oxydasen oder Pseudooxydasen zu wirken vermögen.

In vielen Fällen tritt die Wirkung der Superoxydasen erst durch Vermittelung dritter Körper ein, wobei die Superoxydasen in neue, also sedunkäre Superoxydasen übergehen. Diese dritten Körper hat man bisher meist als Peroxydasen[1]) bezeichnet; wir machen jedoch darauf aufmerksam, daß diese Bezeichnung in Anbetracht ihrer Ähnlichkeit mit der jetzt allgemein gebräuchlichen Bezeichnung der Peroxyde zu Verwechselungen der beiderseitigen Begriffe führen kann, und schlagen deshalb vor, diese Überträger als „Translatoren“ zu bezeichnen.

Unter Translatoren verstehen wir also nur Überträger von molekular, also schon vorher peroxydartig gebundenem Sauerstoff.

Selbstverständlich spielen sich nun aber im lebenden Organismus außer dieser translatorischen Übertragung auch gewöhnliche atomistische Übertragungen des Sauerstoffs in gewohnlichem Sinne ab, wobei sauerstoffhaltige Körper (diese können z. B. auch oxydierte Acceptoren sein) an andere Körper, die ihnen gegenüber als Reduktionsmittel wirken, ihren Sauerstoff unter Freiwerden von Energie abgeben, etwa in der Weise wie bei dem Goldschmidtschen Thermit (Fe_2O_3 usw. + Al), bei der Reduktion von Eisenoxyd durch Zinnoxydulverbindungen, von Kupferoxydverbindungen durch Glukose, bei der oxydierenden Wirkung der Schwefelsäure auf Schwefel, organische Stoffe usw., bei der oxydierenden Wirkung der Chinone, bei dem Übergang des Toluylenblaus in Toluylenrot und sonstigen Reduktionsprozessen[2]). Trotzdem diesen Körpern, ebenso wie den Superoxydasen eine wichtige Rolle bei der sogenannten „intramolekularen

[1]) Von Bourquelot auch als „Anaeroxydasen“ bezeichnet (Congrès d. Médicine, Paris 1900. Im Répert. Pharm. **1900**, S. 440, Chem.-Ztg. **1902**, S. 1221).

[2]) Siehe Hahn, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3555, Schaer, Lieb. Ann **323**, 32; Arch f Pharm. **239**, 610.

Atmung“ zukommt[1]), möchten wir ganz besonders dringend empfehlen, diese letztere Art der Sauerstoffübertragungen nicht mit den translatorischen zu vereinigen, sondern dieselben scharf voneinander zu trennen. Leider werden bis jetzt in der Literatur diese in bezug auf ihren Chemismus verschiedenartigen Sauerstoffübertragungen sehr oft zusammengeworfen, was auch häufig zu widersprechenden Behauptungen in der Physiologie geführt hat.

Wie wir weiter oben angeführt haben, bilden sich als primäre Produkte der Atmung, sei es durch die Oxydasen oder die Pseudooxydasen, Peroxyde oder peroxydhydratartige Körper[2]), die Superoxydasen; diese werden aber unserer Ansicht nach vollständig zu Oxydationswirkungen, sei es schon an Ort und Stelle ihrer Bildung (energischere Superoxydasen) oder erst in ihrem weiteren Kreislaufe entweder durch direkte Wirkung, oder auf dem Umwege durch die Translatoren verwendet. Eine katalytische Zersetzung der Superoxydasen durch Enzyme, ein Vorgang, wie etwa die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch Platin unter Bildung von Wasser und freiem Sauerstoff, kann voraussichtlich bei der Fülle der vorhandenen gierig Sauerstoff aufnehmenden Stoffe, wenn überhaupt, jedenfalls nur als nebensächlicher Vorgang stattfinden.

Für die Fermente, welche diesen katalytischen Vorgang im Organismus zu bewirken vermögen, behalten wir den von Loew[3]) eingeführten Namen „Katalase“ bei. Die Katalasen sind also Translatoren, die in der Weise auf Peroxyde oder meist deren Hydrate zu wirken vermögen, daß sie an denselben den Sauer-

[1]) Sofern der freie Sauerstoff den Pflanzen fehlt, tritt ausschließlich ein solcher Prozeß in Funktion, wodurch es ermöglicht wird, daß bei einer ganzen Anzahl wesentlich niederer Organismen das Leben ohne Zutritt von freiem Sauerstoff eine Zeitlang erhalten bleibt Diese unnatürliche Atmung als Energiequelle hört aber bei den meisten derselben auf, wenn ihnen die gewöhnliche Sauerstoffatmung wieder ermöglicht wird. In manchen Fällen verlaufen beide Prozesse nebeneinander (siehe auch Schaer, sowie Hahn, a. a. O.) Siehe ferner J. Rosenthal (Arch. Anat. Physiol. Hiss-Engelmann 1902, S. 278; Chem. Zentralbl. 1903, 1, 182) über den intracellular gebundenen Sauerstoff im Blute.

[2]) Wasserstoffperoxyd kann als beides aufgeführt werden.

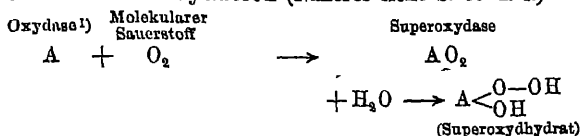
[3]) O. Loew, „Katalase“, U. S. Dep. of Agricult. Rep. Nr. 68, 1901. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1902, 35, 1276.

I. Direkte Autoxydation (Näheres siehe S. 39 u. f.)

Oxydase[1]) + Molekularer Sauerstoff ⟶ Superoxydase

$$A + O_2 \longrightarrow AO_2$$

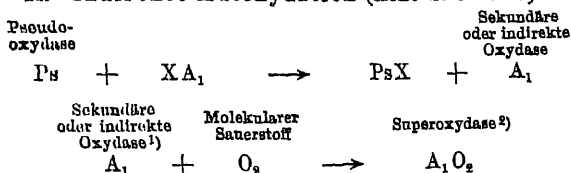
$$+ H_2O \longrightarrow A{<}^{O-OH}_{OH}$$

(Superoxydhydrat)

II. Indirekte Autoxydation (siehe S. 92 u. f.).

Pseudo-oxydase + ⟶ Sekundäre oder indirekte Oxydase

$$Ps + XA_1 \longrightarrow PsX + A_1$$

Sekundäre oder indirekte Oxydase[1]) + Molekularer Sauerstoff ⟶ Superoxydase[2])

$$A_1 + O_2 \longrightarrow A_1O_2$$

III. Weitere Übertragung des Sauerstoffs durch die Superoxydasen (siehe S. 40 u. 113).

a) Superoxydase + Acceptor ⟶ Oxydierte Oxydase + Oxydationsprodukt

$$AO_2 + B \longrightarrow AO + BO$$

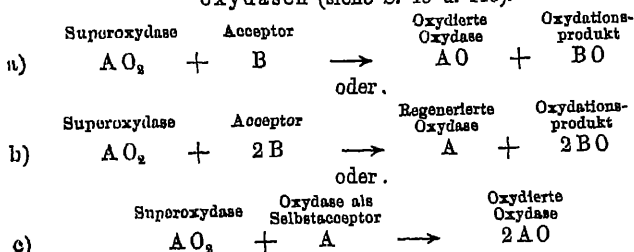
oder.

b) Superoxydase + Acceptor ⟶ Regenerierte Oxydase + Oxydationsprodukt

$$AO_2 + 2B \longrightarrow A + 2BO$$

oder.

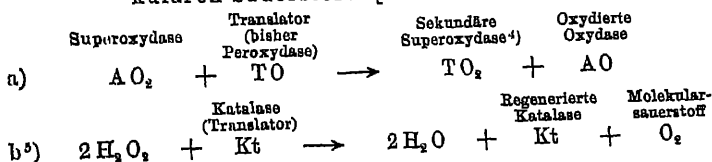
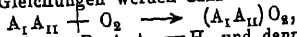
c) Superoxydase + Oxydase als Selbstacceptor ⟶ Oxydierte Oxydase

$$AO_2 + A \longrightarrow 2AO$$

IV. Translatorische Übertragung bzw. Entwickelung molekularen Sauerstoffs [siehe S. 41 u. f.[3])].

a) Superoxydase + Translator (bisher Peroxydase) ⟶ Sekundäre Superoxydase[4]) + Oxydierte Oxydase

$$AO_2 + TO \longrightarrow TO_2 + AO$$

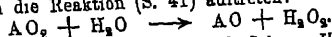
b[5]) Katalase (Translator) ⟶ Regenerierte Katalase + Molekularsauerstoff

$$2H_2O_2 + Kt \longrightarrow 2H_2O + Kt + O_2$$

[1]) Selbstverständlich kann A in Gleichung I, bzw. A_1 in Gleichung II auch ein einwertiges Atom (oder ein Atompaar, eine Atomgruppe), wie z. B. Wasserstoff darstellen. Die bezüglichen Gleichungen werden dann zu

$$A_I A_{II} + O_2 \longrightarrow (A_I A_{II}) O_2,$$

wobei häufig $A_I = A_{II}$ ist, also z. B. $A_I A_{II} = H_2$ und dann auch $(A_I A_{II}) O_2 = H_2O_2$.

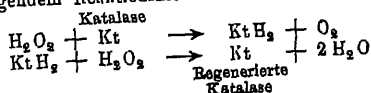
[2]) Wirkt wie AO_2 als Superoxydase weiter.

[3]) Hier kann auch die Reaktion (S. 41) auftreten.

$$AO_2 + H_2O \longrightarrow AO + H_2O_2.$$

[4]) Diese sekundäre Superoxydase kann nach Schema IIIa, b, c auf Acceptoren weiter wirken, auch aus Wasserstoffperoxyd wie Permangansäure Sauerstoff entwickeln.

[5]) Z. B. nach folgendem Reaktionsmechanismus:

$$H_2O_2 + Kt \longrightarrow KtH_2 + O_2$$
$$KtH_2 + H_2O_2 \longrightarrow Kt + 2H_2O$$

(Kt = Katalase; Kt rechts: Regenerierte Katalase)

stoff molekular frei machen[1]). Die katalytische Wirkung beruht in diesen Fällen wahrscheinlich auf der Bildung von Körpern, die häufig superoxydartiger Natur sind, und die auf die Peroxyde unter Reduktion und Entwickelung von Sauerstoff oxydierend wirken, etwa wie Kaliumpermanganat auf Wasserstoffperoxyd. Häufig bleiben diese Katalasen, wie Platin oder Silber, bei dieser Reaktion scheinbar unverändert, und es genügen deshalb dabei verhältnismäßig kleine Mengen, um verhältnismäßig große Mengen Peroxyd zu katalysieren. In diesem Falle dürfte die Wirkung der Katalase vielleicht darin bestehen, daß sie vorubergehend Wasserstoff aus Wasserstoffperoxyd aufnimmt, Sauerstoff dabei entwickelt, während sie selbst unter Wegoxydation des vorher aufgenommenen und damit aktivierten Wasserstoffs durch weiteres Wasserstoffperoxyd regeneriert wird.

Durch die vorstehende Übersicht (S. 189) sollen an der Hand der hauptsächlichsten allgemeinen Gleichungen die wichtigeren Bezeichnungen bei der Sauerstoffübertragung kurz erlautert, die allgemeinen Wirkungsweisen derselben qualitativ angedeutet und übersichtlich nebeneinander gestellt werden. Selbstverständlich ist damit nur ein rohes Schema der Hauptvorgange gegeben und treten außer den speziell zur Darstellung gebrachten noch zahlreiche Modifikationen und neue Kombinationen auf.

Haben wir angenommen, daß den Katalasen bei der Atmung als Entwickler molekularen Sauerstoffs (nicht zu verwechseln mit der translatorischen Übertragung), wenn uberhaupt, so aber doch nur eine nebensächliche Rolle zukommt, so stimmen wir mit Loew insofern überein, als wir das Auftreten dieser Körper in der Pflanze ebenfalls nicht für ein bloß zufälliges halten, ihnen vielmehr eine außerordentlich wichtige, unerläßliche Funktion zuschreiben. Diese Rolle kommt der Katalase bei der Assimilation der Kohlensäure durch die Pflanze zu.

[1]) Über ein das Wasserstoffperoxyd zersetzendes Enzym des Blutes, „Hamase“, siehe G. Senter, Zeitschr. f. physikal. Chem. **44**, 257. Chem. Centralbl 1903, II, 453. Ferner J. Ville und Moitessier uber die stark zersetzende Wirkung einer im Blute enthaltenen Zymase gegenuber Wasserstoffperoxyd. Chem. Centralbl. 1903, II, 1134.

Wir betrachten den Vorgang der Assimilation der Kohlensäure durch die Pflanze als eine durch photochemische Wirkung hervorgebrachte Dissoziation des Wassers oder eines Hydrates, das heißt also einer hydroxylhaltigen Substanz, wobei neben Wasserstoffperoxyd oder einer peroxydartigen Verbindung reaktionsfähiger Wasserstoff entsteht, durch welchen unter Vermittelung anderer Stoffe die Kohlensäure der Luft assimiliert wird. Diese Reaktion kann sich aber unserer Ansicht nach nur vollziehen, wenn dafür gesorgt ist, daß die bei der Assimilation sich bildende peroxydartige Verbindung beseitigt wird. Den Katalasen kommt die Rolle zu, diese Beseitigung durch Zersetzung des Peroxyds unter Entbindung molekularen Sauerstoffs zu bewirken. Für die Fortschaffung der reduzierten Assimilationsprodukte sorgt die permanente Zirkulation der Safte.

NACHTRÄGE.

Zu Seite 26 (Ionisierung des Wasserstoffperoxyds).

Carrara und Bringhenti (Chem. Centralbl. 1904, I, S. 246) stellen fest, daß Wasserstoffperoxyd in Lösung nicht in OH-Ionen dissoziert, sondern als einbasische Säure in H˙- und HO_2'-Ionen, weiter als zweibasische Säure in H˙- und O″-Ionen.

Zu Seite 38 bis 47 (Allgemeine Betrachtungen über die Vorgänge der Autoxydation und Systematik derselben).

In einer ausfuhrlichen Abhandlung geben Luther und Schilow (Zeitschr. f. phys. Chem. 46, 777) eine Systematik und Theorie gekoppelter Oxydationsvorgänge. Sie bezeichnen Vorgänge, wie diejenigen der Autoxydation als Koppelungsreaktionen, deren verschiedenartiger Verlauf aus der chemischen Natur der wirkenden Stoffe zu erklären versucht wird. Dabei bildet der „Aktor“ (Sauerstoff) mit einem anderen Körper, dem „Induktor“ (Autoxydator) eine Zwischenstufe (Peroxyd) und zwingt durch dieses gebildete Zwischenprodukt einem dritten Körper, dem „Acceptor“, die sekundäre Reaktion (Oxydation) auf. Diese Erklärung stimmt im Prinzip mit den von uns seit dem Jahre 1896 vertretenen Ansichten vollkommen überein.

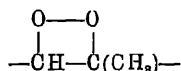
An einer Anzahl von Beispielen werden die Bedingungen des Reaktionsverlaufes erörtert und aus dem „Induktionsfaktor“ (Verhältnis des Aktors in seiner Wirkung auf Induktor und Acceptor) die Ursachen und der Gang der Reaktionen erklärt. Die Arbeit bietet eine ganze Reihe bemerkenswerter neuer Gesichtspunkte.

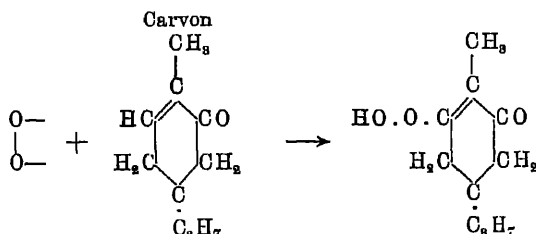
Zu Seite 40 (Vorgänge der Autoxydation) und S. 56, 65.

Eine sehr schöne Autoxydationsreaktion haben neuerdings Harries und Stähler (Liebigs Annalen 330, 216 und 264) aufgefunden, indem sie feststellten, daß das Carvon in Baryt-

alkalischer Lösung durch Luftoxydation in ein Diketon übergeht, wohl als Umsetzungsprodukt eines primär gebildeten Peroxydes mit einem zweiten Molekül Carvon.

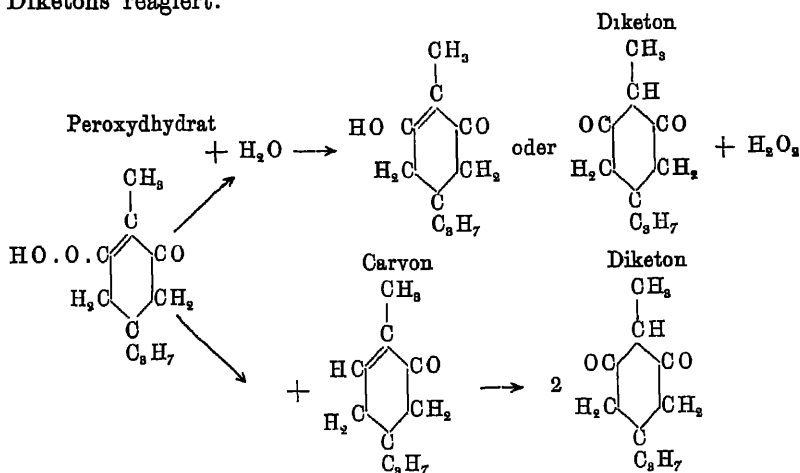
Der Mechanismus dieser Reaktion beginnt vielleicht damit, daß sich zunächst durch Addition von molekularem Sauerstoff an die ungesättigte Gruppe —CH=C.CH_3— des Carvonringes die Moloxydgruppe

O——O
| |
—CH—C(CH_3)—

bildet und daß dann daraus durch Umlagerung, möglicherweise aber auch nach Analogie des Palladiumwassersoffs (S. 56) oder des Phenylhydroxylamins (S. 65) direkt, ein Peroxydhydrat entsteht:

O—, O— + Carvon (CH_3, C, HC, CO, H_2C, CH_2, C, C_3H_7) ⟶ HO.O.C (Ring: CH_3, C, CO, H_2C, CH_2, C, C_3H_7)

welches mit Wasser (bzw. Barythydrat) in das Diketon und Wasserstoffperoxyd (bzw. Baryumperoxyd) sich umsetzt, oder mit einem zweiten Molekül Carvon unter Bildung von 2 Mol. des Diketons reagiert:

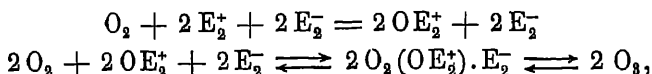
Peroxydhydrat (HO.O.C, Ring: CH_3, C, CO, H_2C, CH_2, C, C_3H_7)

+ H_2O ⟶ HO C (Ring: CH_3, C, CO, H_2C, CH_2, C, C_3H_7) oder Diketon (OC, Ring: CH_3, CH, CO, H_2C, CH_2, C, C_3H_7) + H_2O_2

+ Carvon (HC, Ring: CH_3, C, CO, H_2C, CH_2, C, C_3H_7) ⟶ 2 Diketon (OC, Ring: CH_3, CH, CO, H_2C, CH_2, C, C_3H_7)

Auch das Wasserstoffperoxyd könnte im ersteren Fall ein weiteres Molekül Carvon zu dem Diketon oxydieren, sofern es nicht durch Barythydrat als Baryumperoxyd außer Reaktion gesetzt werden kann.

Zu Seite 62 (Ozonbildung)

liegen interessante Betrachtungen vor über den Chemismus der Bildung des Ozons und die Beziehungen des letzteren zur Radioaktivität von Richarz und Schenck (Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1903, S. 1102; 1904, S. 490) und von Schenck (ibid 1904, S. 37). Letzterer erklärt die Bildung des Ozons im Ozonisator auf dem Elektronen- und Ionenweg durch Spaltung von Sauerstoffmolekulen in Atome, Bildung positiver Sauerstoffionen neben negativen Elektronen, welche dann zusammen mit molekularem Sauerstoff Ozon bilden, entsprechend den Gleichungen:

$$O_2 + 2\,E_2^+ + 2\,E_2^- = 2\,OE_2^+ + 2\,E_2^-$$
$$2\,O_2 + 2\,OE_2^+ + 2\,E_2^- \rightleftarrows 2\,O_2(OE_2^+).E_2^- \rightleftarrows 2\,O_3,$$

im grunde genommen also ebenfalls Oxydation von Sauerstoffatomen (Ionen) durch molekularen Sauerstoff.

Das Abnehmen bzw. Aufhören des Leuchtens des Phosphors mit zunehmendem Partialdrucke des Sauerstoffs wird durch die dabei zunehmende Konzentration des Ozons auf Kosten der das Leuchten bedingenden Gasionen erklärt. Harms (Physikal. Zeitschr. 5, 93) betrachtet als direkte Ursache der Ionisation dabei nicht den Oxydationsvorgang, sondern die Ozonbildung, die ihrerseits durch einen besonderen Vorgang bedingt ist[1]).

Warburg (Ann. d. Phys. [4] 13, 464) teilt wichtige Bestimmungen mit über den Grad der Ozonisierung des Sauerstoffs durch stille elektrische und durch Spitzenentladung pro elektrische Stromeinheit.

[1]) Siehe auch Russel (Chem. Ztg. 1903, II, S. 1154) über den Autoxydationsvorgang beim Phosphor; desgl. Eug. Bloch (Compt. rend. 137, 1040, Chem. Centralbl. 1904, I, S. 243), Ionisierung durch Phosphor.

Zu Seite 48 (Direkte Autoxydation) und 138 (Bildung von Baryumperoxyd).

Kaßner (Arch. d. Pharm. 241, 696. Chem. Centralbl. 1904, I, S. 251) findet, daß sich Bleioxyd im Licht zu einem hoheren, der Mennige nahekommenden Oxyd oxydiert. Er führt den Vorgang auf eine durch die Wirkung des Sonnenlichtes verursachte Ionisation des Sauerstoffs zurück, nimmt also an, daß speziell bei diesen Prozessen unter Mitwirkung direkten Sonnenlichtes der Sauerstoff nicht molekular, sondern atomistisch in Wirksamkeit tritt. Es wäre von Interesse, näher festzustellen, ob nicht trotzdem auch hierbei — ähnlich wie es fur die Oxydation des Baryts zu Baryumperoxyd dargelegt wurde — molekularer Sauerstoff in Reaktion tritt (siehe auch Seite 24).

Zu Seite 68 (Stickoxyd).

Divers (Proceed. chem. Soc. 19, 283; Chem. Centralbl. 1904, I, S. 347) bestätigt die Formel des Stickstofftetroxydes als eines Peroxydes $(NO)_2 O_2$.

Zu Seite 72 (Ungesättigte Kohlenwasserstoffe).

Ciamician und Silber (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 4266) weisen nach, daß sich durch Autoxydation von Stilben Benzoesäure bildet. Sie nehmen die Zwischenbildung von Peroxyd an.

Zu Seite 91 (Aldehyde).

Auch die organischen Peroxyde, wie Benzoylacetylperoxyd, Diacetylperoxyd besitzen, wie das Benzoylperoxydhydrat (Benzoperacid, Benzoylhydroperoxyd) und das Phtalmonoperacid stark keimtötende Wirkung (Freer und Novy „Über organische Peroxyde“, Chem. Centralbl. 1904, I, S. 803).

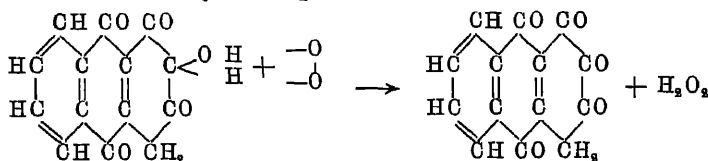
Zu Seite 111 (Manganoverbindungen).

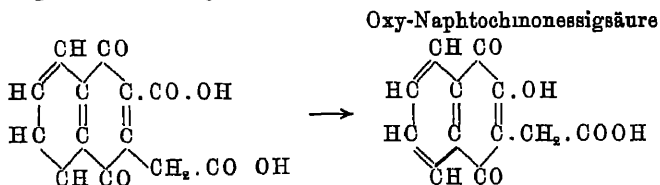
Die Aktivierung des Sauerstoffs durch Manganverbindungen in Alkalilösung wird nach Trillat (Compt. rend. 138, 94 und

274; Chem. Centralbl. 1904, I, S. 499 und 713) durch albuminoide Stoffe gesteigert, wohl durch Verhinderung der Fällung. Es wird die Analogie dieser Wirkung mit derjenigen der Oxydasen hervorgehoben. Siehe darüber auch Simon (Bull. Soc. Chim. 29, I; Chem. Centralbl. 1903, II, S. 1361) über die katalytische Wirkung kolloidaler Metalle in den „Cofermenten".

Zu Seite 128 u. f. (Phenole usw.).

Einen bemerkenswerten Fall der Autoxydation bildet die von Max Bamberger und A. Prätorius[1]) aufgefundene Bildung von Oxy-Naphtochinonessigsäure aus Anthragallol in alkalischer Lösung mit Luftsauerstoff. Der Vorgang erklärt sich am einfachsten unter Zugrundelegung der tautomeren Enolform des Anthragallols. Dieses gibt durch Luftoxydation zunächst ein sauerstoffreiches Oxydationsprodukt und Wasserstoffperoxyd:

```
   CH CO CO                                  CH CO CO
HC  C  C  C<O H  + —O                     HC  C  C  CO
|   ‖  ‖  |   H    —O        ——>          |   ‖  ‖  |     + H₂O₂
HC  C  C  CO                              HC  C  C  CO
   CH CO CH₂                                 CH CO CH₂
```

Dieses primäre Produkt geht dann unter Sprengung des sauerstoffüberladenen Benzolringes durch Wasserstoffperoxyd und unter Hydrolyse einer zwischengebildeten Carbonsäure[2]) in die Oxy-Naphtochinonessigsäure über:

```
                                      Oxy-Naphtochinonessigsäure
   CH CO                                  CH CO
HC  C  C.CO.OH                         HC  C  C.OH
|   ‖  ‖                  ——>          |   ‖  ‖
HC  C  C                               HC  C  C.CH₂.COOH
   CH CO  CH₂.CO OH                       CH CO
```

Die Bildung von Wasserstoffperoxyd bei obiger Reaktion ist bereits festgestellt worden.

[1]) Diese Arbeit (Sitzungsber. d. Wiener Akad. Math.-Nat. Klasse CXI. Abt. II, 6, Mai 1902. Chem. Centralbl. 1902, II, S 1119) war uns bei Abfassung der bezüglichen Kapitel dieser Schrift leider entgangen. — [2]) Dies könnte auch eine Säure mit der Seitenkette CO.CO.OH sein.

Zu Seite 152 (Atomistische Autoxykatalyse).

Sabatier und Mailhe (Compt. rend. 138, 245 und 407; Chem. Centralbl. 1904, I, S. 720 und 785) machen weitere Mitteilungen über die Wasserstoff übertragende Wirkung des metallischen Nickels bei der Reduktion von Halogenderivaten aromatischer und aliphatischer Verbindungen.

Zu Seite 161 (Beeinflussungen der Autoxydation) und 144 (Autoxykatalyse).

Über die Wirkung von Fluornatrium, Chlornatrium, Bromnatrium, Mangano- und Ferrosulfat, organischsauren Mangansalzen und einer Reihe organischer Stoffe auf die Schnelligkeit der Oxydation der Oxalsäure liegen Untersuchungen von W. P. Jorissen und Reicher (Chem. Centralbl. 1904, I, S. 359) vor, die für viele der aufgeführten Verbindungen eine Beschleunigung, für andere eine Hemmung ergaben.

Zu Seite 181 (Rolle des Sauerstoffs im lebenden Organismus).

Bach und Chodat (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 1342) betrachten die von ihnen schon früher aufgefundene Peroxydase des Meerrettigs als ein reines Peroxydase-Enzym. Dieselbe oxydiert mit Wasserstoffperoxyd das Pyrogallol zu Purpurogallin in konstantem Wirkungsverhaltnis der beiden Peroxyde. — Dieselben Forscher stellen neuerdings (ibid. 37, 2440) die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxydation durch das System Peroxydase-Hydroperoxyd fest und finden, daß die Geschwindigkeit der Peroxydwirkung, falls die Hauptreaktion nicht durch die gebildeten Produkte gestört wird, dem Gesetz der Massenwirkung folgt. Zwischen Peroxydase und Ferment konstatieren sie nur den Unterschied, daß die Peroxydase sich rasch verbrauche, während das Ferment jeweils regeneriert werde. Wir verweisen auf unsere Ausführungen Seite 147 u. f., auch 186.

AUTORENREGISTER.

SACHREGISTER.